KOLLOID-ZEITSCHRIFT

99. Band Mai 1942 Heft 2

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappenfabriken A.-G., Schkeuditz.

Dielektrische Messungen an Bitumen und verwandten Stoffen. II.

Von H. Walther (Schkeuditz). (Eingegangen am 16. März 1942)

Die in der ersten Mitteilung[1]) beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Dielektrizitätskonstante ε und der Temperatur t und besonders der Form der $\varepsilon = f(t)$-Kurven im Erstarrungsintervall lassen erkennen, daß die mit der Frequenz des Dielkometers im Erstarrungs- bzw. Erweichungsintervall bituminöser Stoffe erfolgten Messungen in das Gebiet anomaler Dispersion fallen. Durch das bei der Messung an das Dielektrikum angelegte Feld wird jedes Teilvolumen polarisiert, d. h. es werden positive Ladungen zur negativen Belegung und umgekehrt verschoben. Jedes Molekül besteht aus positiven Kernen und negativen Elektronen, deren Ladungssumme Null ist. Denkt man sich die Summe aller positiven und negativen Ladungen in je einem Punkte wirksam vereinigt, so wird die Polarisation durch das angelegte Feld verschieden sein, je nachdem, ob diese Ladungsschwerpunkte zusammenfallen oder nicht. In ersterem Falle ist das Molekül elektrozentrisch gebaut. Das Feld vermag keinen Impuls auf das Molekül auszuüben, deformiert aber die Elektronenhülle und induziert damit ein elektrisches Moment und ruft so einen Deformationsbeitrag zur Polarisation hervor, der wenig temperaturabhängig ist. Fallen die Schwerpunkte der Ladungen räumlich nicht zusammen, so besitzt das Molekül ein natürliches elektrisches Moment und stellt einen elektrischen Dipol dar. Das außen angelegte Feld wird eine Drehung dieses Dipolmoleküls in die Feldrichtung zur Folge haben. Diese Bewegung bedeutet offenbar auch eine Ladungsverschiebung und damit einen Orientierungsbeitrag zur Polarisation. Diese Orientierungspolarisation ist, abgesehen von der Anzahl und Stärke der im Dielektrikum vorhandenen Dipole, in hohem Maße temperatur- und frequenzabhängig. Bei niedrigen Frequenzen kann sich das Molekül praktisch verzögerungsfrei einstellen, bei schnellem Feldwechsel wird aber einmal eine Frequenz erreicht werden, bei der die innere Reibung des als unpolar angenommenen Dispersionsmittels einen merklichen Einfluß auf die Beweglichkeit des Dipolmoleküls gewinnt, so daß dieses in seiner Orientierung hinter dem Richtungswechsel des Feldes nachbleiben wird. Die Folgen sind Umwandlung eines Teiles der Feldenergie in Wärme und damit dielektrische Verluste. Die Dielektrizitätskonstante wird sich also bei veränderlicher Frequenz von ihrem statischen Wert ε_1 bei tiefen Frequenzen zu einem niedrigeren Wert ε_0 bei hohen Frequenzen ändern. Diese Wirkung der Frequenz wird aber auch beobachtet, wenn diese, wie beim Dielkometer, konstant gehalten, aber die Temperatur variiert wird. Mit abnehmender Temperatur und damit steigender Viskosität frieren nach und nach die Dipole ein, und es bleibt auch hierbei schließlich nur noch der Deformationsanteil der Polarisation wirksam.

Unter der Annahme der streng allerdings nur für Gase und sehr verdünnte Lösungen erwiesenen Gültigkeit der Mosotti'schen Hypothese ergibt sich für die Molekularpolarisation der komplexe Ausdruck[2]):

$$P(\omega) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \left[\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right], \quad (1)$$

dabei ist $\varepsilon =$ die komplexe Dielektrizitätskonstante; $M =$ Molekulargewicht; $\varrho =$ Dichte; $N =$ Lochschmidt'sche Zahl; $\alpha_0 =$ Polarisierbarkeit; $\mu =$ Dipolmoment; $k =$ Boltzmann'sche Konstante; $T =$ absolute Temperatur; $\omega =$ Kreisfrequenz; $\tau =$ Relaxationszeit.

Auch aus Gleichung (1) geht hervor, daß jede Wirkung der Frequenz ebenfalls erhalten wird, wenn diese konstant gehalten, dafür aber eine entsprechende Änderung der Relaxationszeit τ durch Variation der Temperatur herbeigeführt wird. Werden allerdings DK-Messungen mit veränderlicher Frequenz bei konstanter Temperatur mit solchen bei konstanter Frequenz und veränderlicher Temperatur verglichen, so werden die Funktionskurven, obwohl ihr allgemeiner Verlauf derselbe ist, doch nicht völlig übereinstimmen. Während bei den Messungen der ersten Art ε_1 und ε_0 konstant sind, wird bei Temperaturänderung nicht nur die Relaxationszeit, sondern wegen der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur auch ε_1 und ε_0 geändert. Bei größeren Unterschieden zwischen ε_1 und ε_0, wie sie bei den Messungen an Steinkohlenteerpechen festgestellt

[1]) Walther, Kolloid-Z. **98**, 98 (1942).

[2]) Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), 104.

werden, dürfte allerdings der einschränkende Einfluß der wechselnden Dichte nicht allzu groß sein. So haben auch bereits derartige Messungen, wie die von Debye zitierten Messungen an Propylalkohol[3]) und solche von Kitchin und Müller[4]), Bloch und Errera[5]) zeigen, zu wenigstens qualitativ richtigen Schlüssen geführt.

Aus Gleichung (1) ergibt sich für sehr hohe Frequenzen

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N a_0 \qquad (2)$$

und für die Frequenz 0

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}\cdot\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N\left[a_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right], \qquad (3)$$

wobei ε_0 den Wert der Dielektrizitätskonstanten für hohe Frequenzen darstellt, die optische Dielektrizitätskonstante und ε_1 die statische Dielektrizitätskonstante. Mit Hilfe einiger Umrechnungen ergibt sich schließlich für die Dielektrizitätskonstante als Funktion der angewandten Kreisfrequenz ω der Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}. \qquad (4)$$

Für die Relaxationszeit τ wird aus Überlegungen über die Verteilungsfunktion der Moleküle, wenn diese durch ein zeitlich veränderliches Feld gerichtet werden, von Debye der Ausdruck abgeleitet

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT} \qquad (5)$$

wobei τ als die Zeit in Sekunden definiert wird, nach welcher der veränderliche Teil der Verteilungsfunktion auf den e-ten Teil des Anfangswertes gesunken ist, und η die nach den üblichen Methoden gemessene absolute Viskosität ist. Auch dieser Ansatz ist bereits mit Erfolg auf Kolloidteilchen angewendet worden. Wenn jedoch die Partikelgrößen gleich oder kleiner als die Moleküle des Dispersionsmittels werden, so kann das System nicht mehr als homogen angesehen werden. Es wird dabei beobachtet, daß die makroskopische Zähigkeit solcher Systeme stets zu hoch erscheint, so daß die nach (5) berechneten Molekülradien zu klein ausfallen[6]). So ergaben sich z. B. bei Anwendung der Formel (5) auf Steinkohlenteere und -peche, deren makroskopische Viskosität über einen größeren Temperaturbereich bekannt war und deren Relaxationszeiten für diese Temperaturen aus DK-Messungen erschlossen wurden, nicht nur ein offensichtlich zu kleiner Teilchenradius, sondern dieser war auch nicht konstant, sondern nahm mit fallender Temperatur ab. Die von H. Müller[7]) geforderte Konstanz des nach (5) erhaltenen Molekülvolumens als Kriterium für die Anwendbarkeit der Formel (1) und (4) auf DK-Messungen bei konstanter Frequenz und veränderlicher Temperatur war also nicht vorhanden.

Immerhin ermutigten verschiedene gut reproduzierbare Feststellungen dazu, diese zunächst wenig aussichtsreich erscheinende Anwendung theoretischer Ableitungen auf die anomale Dispersion bituminöser Stoffe auszudehnen. Es wurde z. B. beobachtet, daß die Dispersionshöhe, also die Differenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$, eng mit der chemischen Zusammensetzung zusammenhängt, also durch das Vorhandensein mehr oder weniger großer Anteile mit verschieden großer DK bestimmt wird. Diese triviale Feststellung erfährt aber eine wesentliche Erweiterung durch die nicht vorherzusehende Erscheinung, daß die Dispersionshöhe auch durch den physikalischen Zustand des Systems mitbestimmt wird, nämlich durch die mehr oder weniger starke Solvatation der Mizellen, die durch Immobilisierung von Dipolen zu einer Verringerung der Spanne $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ führt. Weitere, für verschiedene Teere und Peche besonders charakteristische Feststellungen ergaben sich aus der Lage des Dispersionsgebietes zur Temperaturkoordinate.

Für diese naturgemäß rein phänomenologischen Betrachtungen wurden zunächst einige Versuchsreihen mit Steinkohlenteeren und -pechen verschiedener Herkunft und verschiedener Präparierung durchgeführt, bei denen außer dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten auch die summarische Zusammensetzung und andere Eigenschaften, insbesondere der Viskositätsverlauf, festgestellt wurden. Die DK-Messungen erfolgten während der Erstarrung. Vor jeder Messung blieb die Meßzelle eine halbe Stunde zum Temperaturausgleich im Thermostaten. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel waren nur geringfügige Hystereseerscheinungen festzustellen, wenn zur Kontrolle bei steigender Temperatur gemessen wurde. Insbesondere blieb dabei die Lage des Wendepunktes der $\varepsilon = f(t)$-Kurven dieselbe. Als Werte der Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_0 wurden die direkt ermittelten Zahlen eingesetzt, wenn diese im untersuchten Bereich konstante Werte annahmen bzw. sich nur noch linear mit der Temperatur änderten.

[3]) Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), 116.
[4]) Kitchin und Müller, Physical Rev. **32**, 2 (1928).
[5]) Bloch und Errera, Physik. Z. **33**, 767 (1932).
[6]) Williams und Oncley, J. Rheologie **2**, 271 (1931).
[7]) Müller, Erg. exakt. Naturwiss. **17**, 199 (1938).

Die untersuchten fünf Stoffgruppen, die jeweils Teere und Peche derselben Art, aber in verschiedenen Weichheitsgraden umfaßten, wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

Gruppe I umfaßt einige orientierende Messungen an Straßenteeren und Weichpechen, die betriebsmäßig aus demselben Gasanstaltsteer hergestellt wurden. Genauere Untersuchungsdaten liegen für diese Gruppe nicht vor.

Die Teere und Peche der Gruppe II wurden aus einem vorher entwässerten mitteldeutschen Gasanstaltsteer durch Destillation bei normalem Druck hergestellt.

Die Peche der Gruppe III wurden durch Destillation bei normalem Druck aus einem ostdeutschen Rohteer erhalten.

Im Gegensatz zu den destillierten Pechen der Gruppen I—III sind die Peche der Gruppen IV und V präparierte Peche, wie sie durch Auflösen bzw. durch Quellung von hochschmelzenden Steinkohlenteerpechen in schweren Steinkohlenteerölen erhalten werden. Die Peche der Gruppe IV wurden durch Lösen eines Brikettpeches vom Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow 68° und die Peche der Gruppe V durch Lösen bzw. Quellen eines Hartpeches vom E. P. 162° in demselben Teeröl erhalten.

Die chemische und physikalische Untersuchung dieser Teere und Peche wurde auf folgende Eigenschaften beschränkt:

1. Zusammensetzung und Erweichungspunkte.

Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Menge des abgenommenen Destillates bzw. der Menge des Destillationsrückstandes und bei den präparierten Pechen durch das Mengenverhältnis von Pech und Lösungsmittel. Die angegebenen Erweichungspunkte nach Krämer-Sarnow bzw. die nach der Ring- und Kugelmethode wurden nach DIN 1995, U. 4 bzw. U. 3 bestimmt und bilden den üblichen Auswahlmaßstab für den Weichheitsgrad.

2. Eigenschaften.

Diese Angaben beschränken sich auf das spezifische Gewicht und die Dielektrizitätskonstante bei 20° und auf die wichtigen Angaben über die benzol- und pyridinunlöslichen Anteile, die gewisse Schlüsse auf die rheologischen Eigenschaften der Peche gestatten.

3. Viskosität.

Sie konnte wegen des rein viskosen Fließverhaltens der meisten untersuchten Stoffe mit dem Höppler-Viskosimeter bis herab zu der Temperatur des Erweichungspunktes nach Krämer-Sarnow ermittelt werden.

4. Dielektrizitätskonstante.

Ihr Temperaturverlauf wurde etwa im Bereich zwischen 120 und 0° mit den in der ersten Mitteilung beschriebenen doppelteiligen Metallzellen ermittelt. Die Eichung dieser Zellen mit dünnflüssigen Eichlösungen ergab öfters Schwierigkeiten dadurch, daß Anteile davon zwischen Isolierring und Metall eindrangen und nicht restlos entfernt werden konnten. Diese Schwierigkeiten wurden behoben, indem die Eichungen mit zähflüssigen Eichsubstanzen durchgeführt wurden, deren Dielektrizitätskonstante in den zum Dielkometer gelieferten Normalzellen bestimmt wurde. Bewährt haben sich Paraffinöl und Lösungen von Benzylzellulose in Monochlorbenzol.

5. Relaxationszeit.

Sie wurde nach Formel (5) berechnet.

6. Molekülradien.

Ihre Berechnung erfolgte nach Formel (5) mit Hilfe der Relaxationszeit und der makroskopisch bestimmten Viskosität. Die errechneten Radien wurden für alle untersuchten Stoffe gemeinsam in Diagramm 11 aufgezeichnet.

Die Ergebnisse und Berechnungen sind in den folgenden, nach den Stoffgruppen I—V geordneten Tabellen I—XXIX angegeben.

Tabelle I (Gruppe I). Zusammensetzung und Eigenschaften.

Nr.	Zusammensetzung	E. P. Krämer-Sarnow Grad	Spez. Gewicht bei 20°	Dielektrizitätskonstante bei 20°
1	Straßenteer	—	1,2085	3,63
2	Steinkohlenteerweichpech	26,0	1,2302	3,40
3	Steinkohlenteerweichpech	40,0	1,2482	3,425

Tabelle II (Gruppe I). log Viskosität $g/cm \cdot s \cdot 10^2$.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
120	—	1,718	2,163
110	—	1,948	2,480
100	1,565	2,233	2,846
90	1,796	2,567	3,160
80	2,031	2,988	3,811
70	2,400	3,480	4,490
60	2,802	4,078	5,335
50	3,311	4,842	6,322
40	3,930	5,783	7,565
30	4,691	6,935	—
20	5,596	—	—
10	6,909	—	—

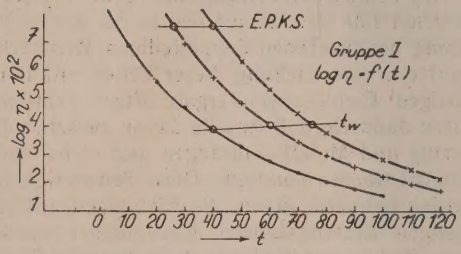


Fig. 1

Tabelle III (Gruppe I). Dielektrizitätskonstanten.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
120	4,69	4,50	4,34
110	4,70	4,49	4,29
100	4,70	4,46	4,21
90	4,69	4,38	4,09
80	4,66	4,26	3,96
70	4,58	4,12	3,81
60	4,43	3,93	3,66
50	4,24	3,74	3,54
40	4,03	3,57	3,47
30	3,82	3,46	3,44
20	3,63	3,40	3,425
10	3,48	3,37	—
0	3,40	3,36	—
—10	3,365	—	—
—20	3,35	—	—
t_1	100°	120°	135°
t_w	40°	60°	75°
t_0	—20°	0°	20°
ε_1	4,70	4,50	4,36
ε_w	4,03	3,93	3,88
ε_0	3,35	3,36	3,42

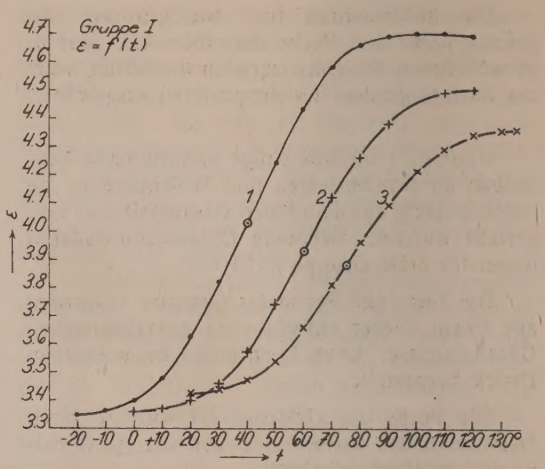


Fig. 2

Tabelle IV (Gruppe I). log Relaxationszeit

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
130	—	—	0,697—9
120	—	—	0,002—8
110	—	0,791—9	0,286—8
100	—	0,097—8	0,472—8
90	0,740—9	0,352—8	0,636—8
80	0,045—8	0,530—8	0,769—8
70	0,298—8	0,666—8	0,909—8
60	0,502—8	0,817—8	0,069—7
50	0,660—8	0,968—8	0,258—7
40	0,800—8	0,140—7	0,480—7
30	0,939—8	0,326—7	0,726—7
20	0,094—7	0,537—7	—
10	0,289—7	0,844—7	—
0	0,507—7	—	—
—10	0,778—7	—	—

Tabelle V (Gruppe I). Molekülradien.

Temp. Grad	Nr. 1 Å	Nr. 2 Å	Nr. 3 Å
130	—	—	2,80
120	—	—	2,43
110	—	3,11	2,25
100	—	3,16	1,82
90	3,25	2,90	1,34
80	3,37	2,36	0,88
70	3,09	1,79	0,51
60	2,64	1,27	0,27
50	2,01	0,84	0,12
40	1,37	0,44	—
30	0,84	0,20	—
20	0,46	0,08	—
10	0,20	—	—

Fig. 11

Tabelle VI (Gruppe II). Zusammensetzung und Erweichungspunkt.

Nr.	Gew.-Proz. Destillat	Gew.-Proz. Dest.-Rückstand	E. P. Krämer-Sarnow	E. P. Ring und Kugel
1	0	100	—	—
2	5,3	94,7	—	—
3	11,6	88,4	7,5°	20°
4	20,3	79,7	23°	35°
5	25,2	74,8	31,5°	42,5°
6	31,3	68,7	43,25°	54,75°
7	32,9	67,1	47°	57,75°.

Tabelle VII (Gruppe II). Eigenschaften.

Nr.	Spez. Gew. bei 20°	Dielektrizitätskonst. bei 20°	Benzol-unlösliches Proz.	Pyridin-unlösliches Proz.
1	1,1815	3,89	6,40	3,45
2	1,1905	3,665	7,32	3,74
3	1,2010	3,46	9,36	4,32
4	1,2176	3,58	12,05	5,16
5	1,2347	3,56	13,40	5,78
6	1,2500	3,66	16,70	7,55
7	1,2553	3,68	17,60	7,79

Tabelle VIII (Gruppe II). log Viskosität g/cm · s · 10^2.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
120	—	—	1,333	1,700	1,936	2,351	2,492
110	—	—	1,497	1,918	2,193	2,673	2,843
100	—	—	1,701	2,187	2,512	3,072	3,256
90	—	1,671	1,946	2,490	2,878	3,531	3,760
80	1,628	1,910	2,221	2,866	3,333	4,091	4,361
70	1,860	2,202	2,560	3,332	3,876	4,770	5,083
60	2,160	2,553	2,974	3,902	4,546	5,583	5,960
50	2,516	2,981	3,487	4,598	5,343	6,602	7,021
40	2,950	3,504	4,112	5,449	6,385	7,854	—
30	3,480	4,150	4,873	6,521	7,628	—	—
20	4,154	4,956	5,846	—	—	—	—
10	5,008	5,957	7,058	—	—	—	—
0	6,071	7,242	—	—	—	—	—

Fig. 3

Tabelle IX (Gruppe II). Dielektrizitätskonstanten.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
145	—	—	—	—	—	4,705	4,64
140	—	—	—	—	—	4,70	4,635
130	—	—	—	—	4,71	4,68	4,615
120	—	—	—	4,75	4,70	4,64	4,575
110	—	—	4,70	4,73	4,65	4,56	4,51
100	—	—	4,69	4,685	4,56	4,46	4,41
95	—	4,765	—	—	—	—	—
90	—	4,76	4,65	4,595	4,44	4,30	4,26
85	4,85	—	—	—	—	—	—
80	4,845	4,725	4,57	4,47	4,29	4,135	4,08
70	4,82	4,66	4,44	4,31	4,11	3,98	3,93
60	4,76	4,55	4,26	4,11	3,925	3,85	3,83
50	4,65	4,355	4,035	3,91	3,775	3,76	3,745
40	4,46	4,115	3,81	3,745	3,665	3,71	3,70
30	4,19	3,875	3,63	3,63	3,60	3,675	3,685
25	—	—	—	—	—	—	3,68
20	3,89	3,665	3,51	3,58	3,56	3,66	—
10	3,66	3,50	3,45	3,56	3,54	—	—
0	3,50	3,44	3,42	3,55	—	—	—
—10	—	—	3,41	—	—	—	—
t_1	85°	95°	110°	120°	130°	145°	145°
t_w	25°	35°	50°	60°	70°	82,5°	87,5°
t_0	—	—	—10°	0°	+10°	20°	25°
ε_1	4,85	4,765	4,70	4,75	4,71	4,705	4,64
ε_w	4,04	4,00	4,035	4,11	4,11	4,175	4,215
ε_0	—	—	3,41	3,55	3,54	3,66	3,68

Fig. 4

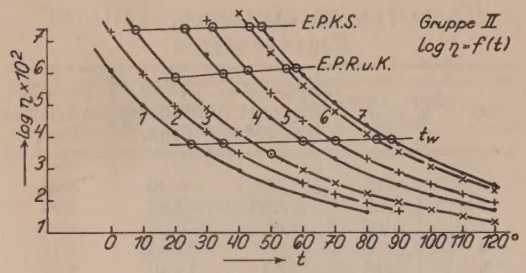


Fig. 3

Tabelle X (Gruppe II). log Relaxationszeit.

Temp. Grad	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
130	—	—	—	0,663—9	0,692—9
120	—	—	0,635—9	0,019—8	0,047—8
110	—	0,930—9	0,167—8	0,268—8	0,268—8
100	0,754—9	0,195—8	0,394—8	0,445—8	0,430—8
90	0,111—8	0,401—8	0,552—8	0,578—8	0,582—8
80	0,333—8	0,557—8	0,689—8	0,733—8	0,741—8
70	0,509—8	0,697—8	0,827—8	0,870—8	0,906—8
60	0,665—8	0,845—8	0,971—8	0,007—7	0,060—7
50	0,821—8	1,000—8	0,117—7	0,156—7	0,199—7
40	0,982—8	0,172—7	0,278—7	0,317—7	0,402—7
30	0,151—7	0,389—7	0,451—7	0,478—7	0,669—7
20	0,346—7	0,611—7	0,697—7	0,747—7	0,973—7
10	0,555—7	0,854—7	—	—	—
0	0,862—7	—	—	—	—

Tabelle XI (Gruppe II). Molekülradien.

Temp. Grad	Nr. 3 Å	Nr. 4 Å	Nr. 5 Å	Nr. 6 Å	Nr. 7 Å
140	—	—	—	—	2,90
130	—	—	—	3,50	3,12
120	—	—	2,78	3,28	2,94
110	—	3,50	3,40	2,91	2,53
100	3,58	3,46	3,14	2,36	2,05
90	3,87	3,18	2,66	1,85	1,56
80	3,68	2,67	2,06	1,32	1,12
70	3,21	2,10	1,50	0,87	0,71
60	2,61	1,47	0,99	0,51	0,40
50	1,97	0,96	0,55	0,26	0,20
40	1,36	0,57	0,30	0,11	—
30	0,85	0,29	0,13	—	—
20	0,47	0,12	—	—	—
10	0,21	—	—	—	—

Fig 11

Tabelle XII (Gruppe III). Zusammensetzung und Erweichungspunkt.

Nr.	Gew.-Proz. Destillat	Gew.-Proz. Dest.-Rückstand	E. P. Krämer-Sarnow	E. P. Ring und Kugel
1	21,4	78,6	13°	24,5°
2	27,3	72,7	27°	38,5°
3	34,6	65,4	40,75°	51,5°

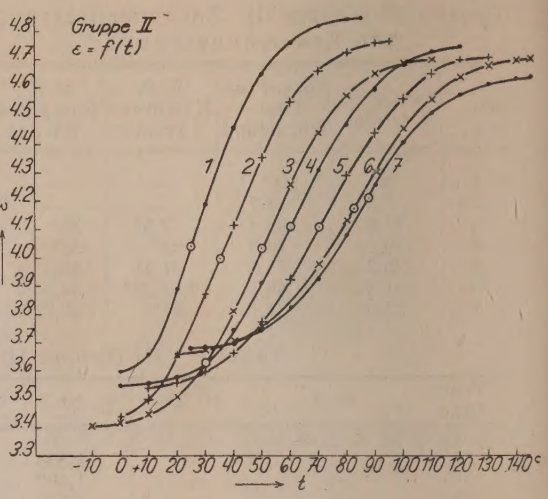


Fig. 4

Tabelle XIII (Gruppe III). Eigenschaften.

Nr.	Spez. Gew. bei 20°	Dielektrizitätskonst. bei 20°	Benzol-unlösliches Proz.	Pyridin-unlösliches Proz.
1	1,2281	3,76	9,91	4,86
2	1,2434	3,955	11,79	6,21
3	1,2599	3,97	15,36	8,08

Tabelle XIV (Gruppe III). log Viskosität g/cm · s · 10^2.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
120	—	1,755	2,161
110	—	1,981	2,469
100	1,734	2,259	2,832
90	1,980	2,587	3,283
80	2,284	2,989	3,811
70	2,637	3,482	4,455
60	3,089	4,102	5,232
50	3,650	4,865	6,227
40	4,342	5,767	7,503
30	5,228	6,928	—
20	6,261	—	—
10	7,645	—	—

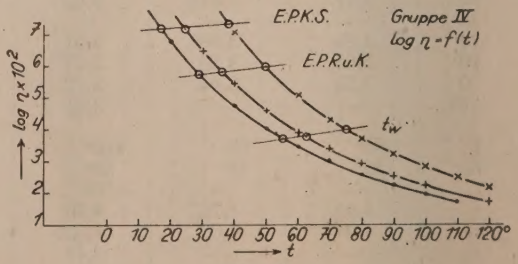


Fig. 5

Tabelle XV (Gruppe III). Dielektrizitätskonstanten.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
135	—	—	4,94
130	—	—	4,935
120	—	4,97	4,92
110	—	4,96	4,88
100	4,815	4,92	4,80
90	4,805	4,85	4,68
80	4,75	4,75	4,52
70	4,64	4,59	4,35
60	4,46	4,40	4,20
50	4,26	4,22	4,085
40	4,055	4,08	4,015
30	3,865	3,995	3,98
20	3,76	3,955	3,97
10	3,715	3,945	—
0	3,70	—	—
t_1	102,5°	120°	135°
t_w	47,5°	62,5°	77,5°
t_0	—7,5°	+7,5°	20°
ε_1	4,82	4,97	4,94
ε_w	4,21	4,455	4,475
ε_0	3,695	3,945	3,97

Fig. 6

Tabelle XVI (Gruppe III). log Relaxationszeit.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
130	—	—	0,692—9
120	—	—	0,997—9
110	—	0,828—9	0,245—8
100	0,647—9	0,187—8	0,449—8
90	0,940—9	0,393—8	0,617—8
80	0,233—8	0,550—8	0,782—8
70	0,462—8	0,717—8	0,931—8
60	0,659—8	0,881—8	0,089—7
50	0,821—8	0,050—7	0,271—7
40	0,986—8	0,241—7	0,492—7
30	0,197—7	0,477—7	0,827—7
20	0,429—7	0,835—7	—
10	0,694—7	—	—
0	0,998—7	—	—

Tabelle XVII (Gruppe III). Molekülradien.

Temp. Grad	Nr. 1 Å	Nr. 2 Å	Nr. 3 Å
130	—	—	3,06
120	—	—	3,08
110	—	3,08	2,92
100	3,18	3,26	2,56
90	3,18	2,94	2,05
80	3,25	2,41	1,54
70	2,92	1,86	1,04
60	2,38	1,30	0,64
50	1,72	0,82	0,34
40	1,15	0,47	0,15
30	0,68	0,23	—
20	0,36	—	—
10	0,15	—	—

Fig. 11

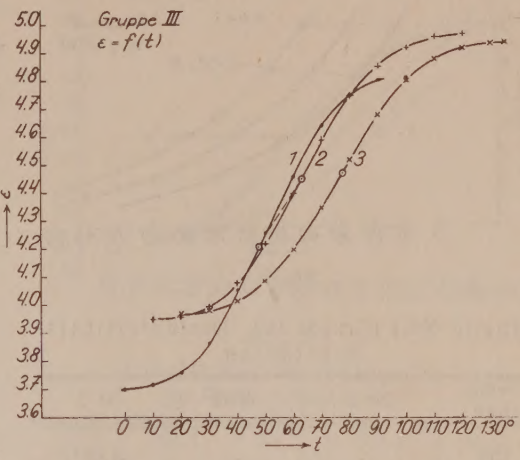


Fig. 6

Tabelle XVIII (Gruppe IV). Zusammensetzung und Erweichungspunkt.

Nr.	Gew.-Proz. Pech 68°	Gew.-Proz. Teeröl	E. P. Krämer-Sarnow	E. P. Ring und Kugel
1	70	30	17°	29°
2	75	25	24,5°	36°
3	83,3	16,7	38,25°	49,5°

Tabelle XIX (Gruppe IV). Eigenschaften.

Nr.	Spez. Gew. bei 20°	Dielektrizitätskonst. bei 20°	Benzolunlösliches Proz.	Pyridinunlösliches Proz.
1	1,2287	3,715	16,65	8,28
2	1,2391	3,81	17,50	8,82
3	1,2558	3,86	18,28	9,78

Tabelle XX (Gruppe IV). log Viskosität $g/cm \cdot s \cdot 10^2$.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
120	—	1,750	2,203
110	1,758	1,980	2,502
100	1,994	2,245	2,843
90	2,276	2,563	3,255
80	2,603	2,947	3,743
70	3,024	3,414	4,339
60	3,473	3,969	5,122
50	4,059	4,653	5,961
40	4,801	5,485	7,100
30	5,673	6,501	—
20	6,790	—	—

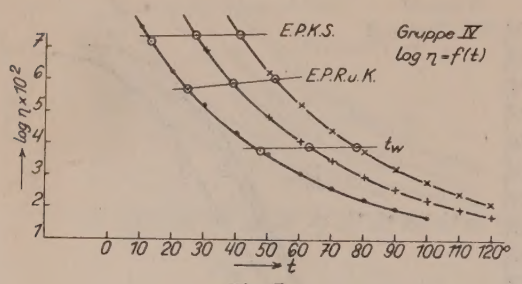


Fig. 7

Tabelle XXI (Gruppe IV). Dielektrizitätskonstanten.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
130	—	—	4,85
120	—	4,83	4,82
115	4,73	—	—
110	4,725	4,80	4,76
100	4,70	4,75	4,665
90	4,65	4,68	4,54
80	4,58	4,575	4,405
70	4,465	4,44	4,26
60	4,31	4,27	4,12
50	4,12	4,11	4,01
40	3,95	3,975	3,94
30	3,81	3,875	3,89
20	3,715	3,81	3,86
15	—	—	3,85
10	3,67	3,785	—
2,5	—	3,78	—
0	3,66	—	—
t_1	115°	120°	135°
t_w	55°	62,5°	75°
t_0	0°	2,5°	15°
ε_1	4,73	4,83	4,86
ε_w	4,215	4,31	4,33
ε_0	3,66	3,78	3,85

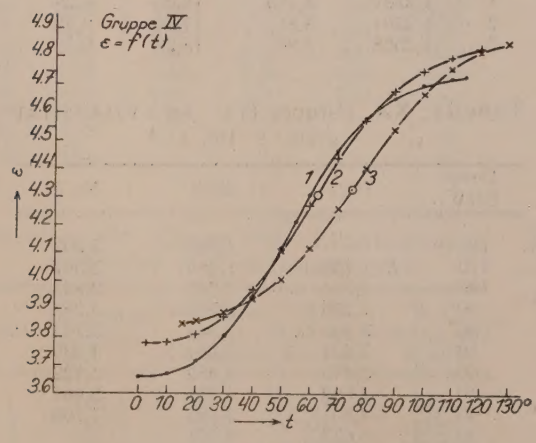


Fig. 8

Tabelle XXII (Gruppe IV). log Relaxationszeit.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
130	—	—	0,832—9
120	—	0,668—9	0,139—8
110	0,661—9	0,063—8	0,352—8
100	0,056—8	0,286—8	0,521—8
90	0,279—8	0,439—8	0,665—8
80	0,432—8	0,581—8	0,788—8
70	0,584—8	0,714—8	0,914—8
60	0,731—8	0,857—8	0,051—7
50	0,887—8	0,998—8	0,194—7
40	0,040—7	0,149—7	0,362—7
30	0,219—7	0,329—7	0,586—7
20	0,459—7	0,594—7	0,832—7
10	0,838—7	0,988—7	—

Tabelle XXIII (Gruppe IV). Molekülradien.

Temp. Grad	Nr. 1 Å	Nr. 2 Å	Nr. 3 Å
130	—	—	3,35
120	—	3,29	3,33
110	3,22	3,70	3,09
100	3,61	3,55	2,67
90	3,42	3,10	2,17
80	2,97	2,55	1,62
70	2,40	1,95	1,12
60	1,88	1,44	0,68
50	1,33	0,92	0,39
40	0,84	0,54	0,18
30	0,49	0,28	0,08
20	0,25	—	—
10	0,11	—	—

Fig. 11

Tabelle XXIV (Gruppe V). Zusammensetzung und Erweichungspunkt.

Nr.	Gew.-Proz. Hartpech 162°	Gew.-Proz. Teeröl	E. P. Krämer-Sarnow	E. P. Ring und Kugel
1	50	50	16,5°	28,5°
2	55	45	27,5°	38,5°
3	60	40	39,0°	49,5°
4	65	35	52,5°	62,0°

Tabelle XXV (Gruppe V). Eigenschaften.

Nr.	Spez. Gew. bei 20°	Dielektrizitätskonst. bei 20°	Benzol-unlösliches Proz.	Pyridin-unlösliches Proz.
1	1,2236	3,855	22,32	11,58
2	1,2325	3,85	25,10	12,48
3	1,2441	3,89	28,65	14,08
4	1,2585	3,785	32,35	15,88

Tabelle XXVI (Gruppe V). log Viskosität g/cm · s · 10^2.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
120	1,854	—	2,583	3,119
110	2,066	—	2,878	3,496
100	2,305	2,747	3,244	3,924
90	2,604	3,084	3,639	4,505
80	2,923	3,492	4,131	5,007
70	3,330	3,972	4,696	5,684
60	3,815	4,545	5,379	6,505
50	4,397	5,231	6,168	7,502
40	5,079	6,032	7,127	—
30	5,913	7,015	—	—
20	6,923	—	—	—

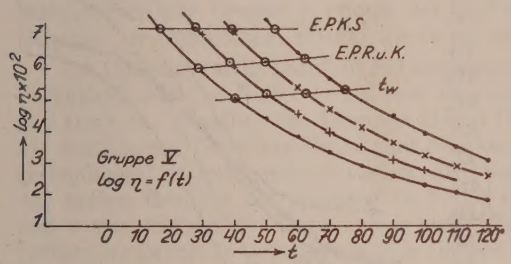


Fig. 9

Tabelle XXVII (Gruppe V). Dielektrizitätskonstante.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
135	—	—	—	4,49
130	—	—	—	4,485
125	—	—	4,55	—
120	—	—	4,545	4,46
110	—	4,54	4,525	4,41
100	4,50	4,525	4,475	4,35
90	4,48	4,495	4,405	4,275
80	4,445	4,435	4,32	4,19
70	4,385	4,35	4,22	4,10
60	4,305	4,25	4,115	4,015
50	4,20	4,14	4,01	3,935
40	4,08	4,03	3,92	3,865
30	3,96	3,93	3,85	3,815
20	3,855	3,85	3,79	3,785
15	—	—	—	3,78
10	3,785	3,79	3,76	—
0	3,74	3,76	3,75	—
—10	3,705	3,75	—	—
—20	3,69	—	—	—
t_1	100°	110°	125°	135°
t_w	40°	50°	62,5°	75°
t_0	—20°	—10°	0°	+15°
ε_1	4,50	4,54	4,55	4,49
ε_w	4,08	4,14	4,14	4,145
ε_0	3,69	3,75	3,75	3,78

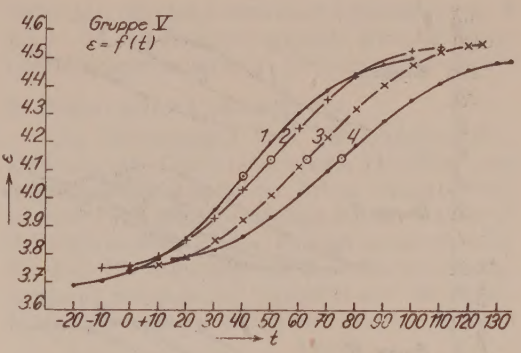


Fig. 10

Tabelle XXVIII (Gruppe V). log Relaxationszeit.

Temp. Grad	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
130	—	—	—	0,776—9
120	—	—	0,745—9	0,173—8
110	—	—	0,099—8	0,402—8
100	—	0,988—9	0,352—8	0,546—8
90	0,041—8	0,235—8	0,517—8	0,669—8
80	0,271—8	0,438—8	0,647—8	0,783—8
70	0,467—8	0,595—8	0,767—8	0,893—8
60	0,589—8	0,727—8	0,882—8	0,063—7
50	0,733—8	0,850—8	0,003—7	0,127—7
40	0,853—8	0,975—8	0,129—7	0,284—7
30	0,985—8	0,110—7	0,267—7	0,493—7
20	0,125—7	0,264—7	0,484—7	0,925—7
10	0,259—7	0,481—7	0,793—7	—
0	0,405—7	0,791—7	—	—

Tabelle XXIX (Gruppe V). Molekülradien.

Temp. Grad	Nr. 1 Å	Nr. 2 Å	Nr. 3 Å	Nr. 4 Å
130	—	—	—	1,59
120	—	—	1,84	1,69
110	—	—	1,91	1,50
100	—	1,92	1,73	1,19
90	2,21	1,78	1,44	0,83
80	2,05	1,50	1,08	0,61
70	1,75	1,16	0,76	0,40
60	1,29	0,82	0,49	0,23
50	0,91	0,53	0,29	0,11
40	0,59	0,31	0,15	—
30	0,34	0,16	—	—
20	0,17	0,07	—	—
10	0,07	—	—	—
0	—	—	—	—

Fig. 11

Aus den in den Tabellen I—XXIX zusammengefaßten Untersuchungsdaten ergeben sich die folgenden vergleichenden Feststellungen:

1. Erweichungspunkt und unlösliche Anteile.

Mit steigendem Pech- bzw. abnehmendem Ölgehalt erhöht sich naturgemäß das spezifische

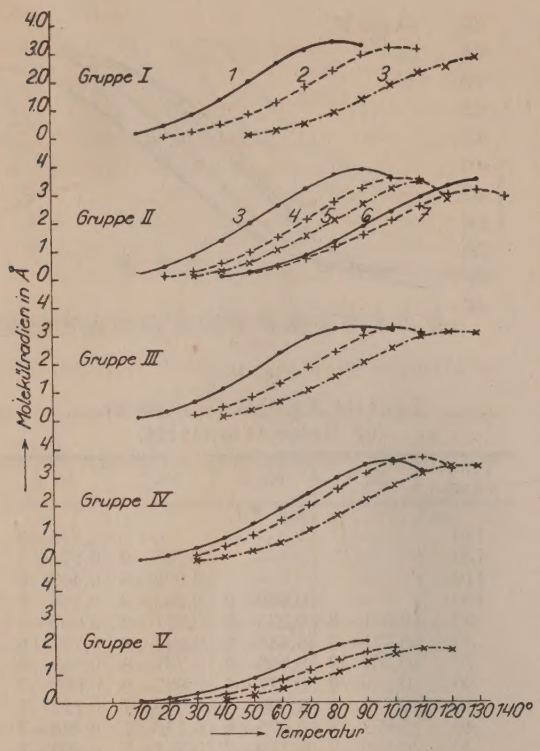


Fig. 11

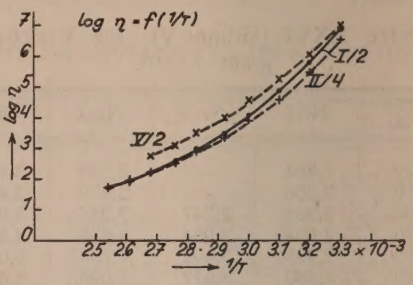


Fig. 14

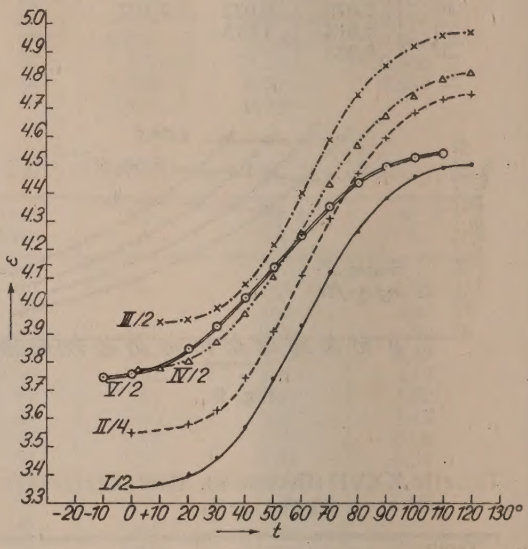


Fig. 15

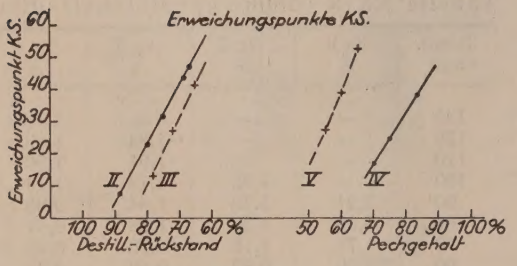


Fig. 12

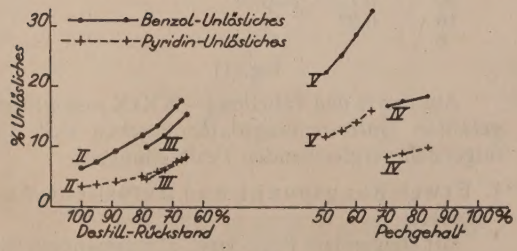


Fig. 13

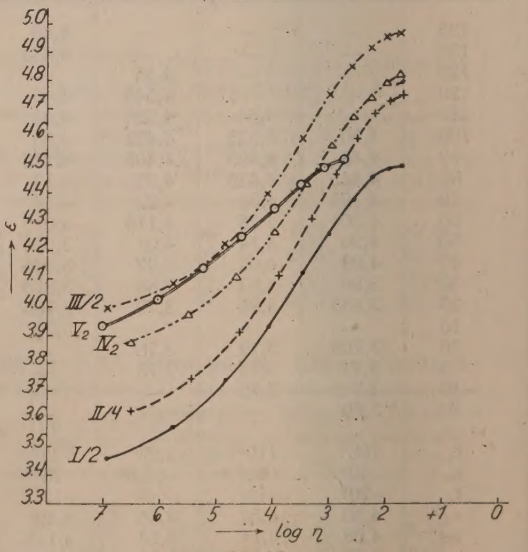


Fig. 16

Gewicht; der Gehalt an Benzol- und Pyridinunlöslichem und die Erweichungspunkte steigen an. Für die destillierten Teere und Peche der Gruppen II und III und für die präparaierten Peche der Gruppen IV und V sind sie Erweichungspunkte nach Krämer-Sarnow sowie die Gehalte an Benzol- und Pyridinunlöslichem in Abhängigkeit von der Menge des Destillationsrückstandes bzw. des Pechgehaltes in den Fig. 12 und 13 aufgezeichnet. Die Erweichungspunkte sind bei den destillierten Pechen der Gruppen II und III lineare Funktionen des Pechgehaltes bzw. des Destillationsrückstandes. Bei den präparierten Pechen der Gruppe IV ist die Abhängigkeit praktisch ebenfalls noch linear, dagegen steigen sie bei den aus extrahartem Pech präparierten Weichpechen der Gruppe V infolge des großen Gehaltes an Unlöslichem stärker als linear an.

Das Unlösliche steigt ebenfalls mit steigendem Pechgehalt oder bei weiter getriebener Destillation stark an. Zwischen den Gruppen II und III der destillierten Teere und Peche sind dabei nur geringfügige Unterschiede festzustellen. Zwischen den beiden Gruppen der präparierten Peche IV und V sind dagegen die Unterschiede wesentlich größer; der Gehalt an Unlöslichem ist in Gruppe V erheblich höher.

2. Viskosität.

Zum besseren Vergleich zwischen den Gruppen der destillierten und präparierten Peche sind in Fig. 14 einige Viskositäts-Temperatur-Kurven nochmals gezeichnet, und zwar für die Peche I/2, II/4 und V/2 mit etwa demselben Erweichungspunkt. Dabei wurde der Logarithmus der absoluten Viskosität als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Die Viskositätskurven der nach ihrem Erweichungspunkt ebenfalls vergleichbaren Peche III/2 und IV/2 sind mit den Kurven I/2 und II/2 identisch. Daraus geht hervor, daß die Unterschiede im Viskositäts-Temperaturverlauf der destillierten Peche und des aus 68°igen Brikettpeches präparierten Weichpeches nur unerheblich sind. Dagegen ist die Temperaturempfindlichkeit der Viskosität des aus dem 162°igen Hartpech präparierten Weichpeches deutlich geringer, eine Folge des wesentlich höheren Gehaltes dieses Peches an dispersem Anteil.

In den Fig. 1, 3, 5, 7 und 9 sind außerdem die Erweichungspunkte eingezeichnet. Sie liegen für die Stoffe verschiedenen Weichheitsgrades derselben Gruppe auf einer Geraden. Der Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow entspricht dabei in guter Übereinstimmung mit den Feststellungen Ullrich's etwa einer Viskosität von 10^5 bis $4 \cdot 10^6$, der Erweichungspunkt nach der Ring- und Kugelmethode von $5 \cdot 10^3$ bis $2 \cdot 10^4$ Poisen[8]).

3. Dielektrizitätskonstante.

Die Erörterungen über die Dielektrizitätskonstante im Dispersionsbereich betreffen, dem ursprünglichen Zweck der Arbeit entsprechend, in erster Linie Zusammenhänge mit der Viskosität der untersuchten Peche. Es liegt zunächst nahe, für diese Überlegungen den theoretischen Zusammenhang zwischen der Viskosität und der dielektrisch erschlossenen Relaxationszeit nach der oben mitgeteilten Formel $\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}$ zugrunde zu legen. Aus folgenden Gründen dürfte dies wenig aussichtsreich sein: Einleitend wurde bereits auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche die Anwendung dieser Formel auf so unübersichtlich zusammengesetzte Stoffe wie Teere und Peche in sich schließt. Diese Schwierigkeiten erscheinen erklärlich, wenn man überlegt, daß bei bituminösen Stoffen meist nicht im Sinne der Theorie von Lösungsmittel und gelöstem Stoff gesprochen werden kann. Selbst so weit dies angängig erschiene, ist das Verhältnis beider nicht konstant, sondern temperaturabhängig. Ferner ist die Verteilung der Dipole auf Dispersionsmittel und dispersen Anteil durchaus unbekannt, in keinem Falle ist jedoch das Dispersionsmittel dipolfrei. Die untersuchten Stoffe sind Gemische aus sehr verschiedenen Komponenten, und zwar nicht reine Gemenge, sondern kolloide Lösungen und Gele mit energetischen Wechselwirkungen ihrer Bestandteile. Bei einer bestimmten Temperatur haben die einzelnen Komponenten hinsichtlich ihrer Dipolorientierung sicherlich stark verschiedene Relaxationszeiten. Zum Beispiel werden bei der Temperatur des Wendepunktes t_w der $\varepsilon = f(t)$-Kurve eines Steinkohlenteerpeches neben noch völlig dünnflüssigen Teerölen mit äußerst kurzen Relaxationszeiten bereits sehr zähe Ölanteile vorliegen, deren Dipole außer durch ihre höhere Viskosität vielleicht auch durch Aggregation in ihrer Beweglichkeit gehemmt sind, und auch bereits feste kristalline und amorphe Anteile, die sich während der Abkühlung gebildet haben oder bereits oberhalb des Erstarrungsintervalls als feste Körper vorhanden waren, die also mit sehr großen Relaxationszeiten behaftet sind. Die Berechnung einer zu dieser Temperatur t_w gehörigen Relaxationszeit τ_w nach Gleichung (5) wird also eine Zahl ergeben, die einen mittleren Wert zahlreicher untereinander über

[8]) Ullrich, Diss. (Berlin 1935).

viele Größenordnungen verschiedener Relaxationszeiten darstellt, deren Verteilungsgesetz nicht bekannt ist. Es erscheint deshalb aussichtslos, diese reine Rechengröße τ zum Ausgangspunkt weiterer Ableitungen zu machen.

Die vorgenommene Berechnung der Molekülradien mit Hilfe der Relaxationszeit erfolgte lediglich deshalb, weil dabei eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist. Wie besonders aus Fig. 11 hervorgeht, zeigen alle nach (5) berechneten Radien bei höherer Temperatur und niedriger Viskosität Maximalwerte, die für die Stoffe der Gruppen I—IV bei etwa 3—3,5 Å und für die Peche der Gruppe V bei 1,7—2,2 Å liegen. Man könnte sich nun z. B. die Auffassung von H. Müller[9]) zu eigen machen, daß eine lineare Beziehung zwischen den makroskopisch bestimmten Viskositäten und der Relaxationszeit nur für kleine Werte von η erfüllt ist, daß also die Zähigkeit sich um so weniger rotationshemmend auf das gelöste Molekül auswirkt, je größer sie ist. Man könnte weiter unterstellen, daß der errechnete Höchstwert des Molekülvolumens auch der wahrscheinlichste ist. Aus diesem Wert, der dann als Konstante für den ganzen Temperaturbereich zu gelten hätte, und der nach den üblichen Methoden bestimmten Zähigkeit könnte mit Formel (5) eine Ersatz-Relaxationszeit errechnet werden. Aus einem Vergleich zwischen dieser Zeit und der dielektrisch erschlossenen Relaxationszeit würden unter Umständen Schlüsse auf Rotationsbehinderung und Verkopplungszustand der Moleküle möglich sein. Aus den oben angegebenen Gründen erscheint jedoch eine solche Rechnung wegen ihrer unsicheren Voraussetzungen fruchtlos. Auch die Anwendung der Gedankengänge von Martin[10]) erscheint nicht möglich. Er weist darauf hin, daß Proportionalität zwischen τ und η in den Fällen vorhanden ist, in denen die Zähigkeit durch Temperaturänderungen variiert wird, also durch eine Beeinflussung der Molekülbewegung, jedoch nicht in den Fällen, in denen das Lösungsmittel und damit die Molekülart gewechselt wird. Bei der Viskositätsbeeinflussung der untersuchten Teere und Peche werden aber durch die dabei eintretende Mengenverschiebung zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel sowohl Molekülbewegung als auch Molekülart geändert und damit die Anwendung der Martinschen Schlußfolgerung verhindert. Es bleibt deshalb praktisch nur die Möglichkeit, direkte Beziehungen zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Viskosität aufzusuchen. Dafür ergeben sich aus den vorliegenden Messungen verschiedene Möglichkeiten, zu deren Verdeutlichung die optischen und statischen Werte der Dielektrizitätskonstanten ε_0 und ε_1, welche Dispersionshöhe und -breite bestimmen sowie die Wendepunktskoordinaten der $\varepsilon = f(t)$-Kurven in der folgenden Tabelle XXX nochmals zusammengefaßt sind.

Daraus ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

Die Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ nimmt bei allen Gruppen mit steigender Viskosität der einzelnen Teere und Peche ab, und zwar erwartungsgemäß am stärksten bei den Teeren und Pechen, die noch größere Anteile an niedriger siedenden Teerölen enthalten, insbesondere Schweröl mit seiner höheren Dielektrizitätskonstanten. Auffälligerweise ist die Dispersionshöhe in der Gruppe V erheblich kleiner als bei den übrigen Gruppen, obwohl für die Präparierung der Peche V dasselbe schwere Teeröl verwendet wurde wie für die Gruppe IV. Da die Peche der Gruppe V wegen ihres hohen Gehaltes an Unlöslichem in dem angewandten harten Grundpech wesentlich mehr Teeröl enthalten als die der Gruppe IV — z. B. enthält das Pech IV/3 16,7 Proz. Teeröl, das im Erweichungspunkt entsprechende Pech V/3 dagegen 40 Proz. — kann diese Verminderung der Spanne $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ nur in einer Fixierung von Dipolmolekülen bzw. von orientierungsfähigen Molekülgruppen des Dispersionsmittels an die Mizellen durch Solvatation erklärt werden. Diese Feststellung erlaubt interessante Einblicke in den Mechanismus der Pechpräparierung und seine Beeinflussung durch entsprechende Wahl von Grundpech und Fluxöl mit mehr oder minder großen und solvatisierbaren Dipolanteilen. Sie ist also eine ähnliche Erscheinung, wie sie in der ersten Mitteilung bei der Störung der Mischungsgleichgewichte bituminöser Mischkörper beobachtet wurde.

Die Beobachtungen über die verschiedene Dispersionshöhe lassen sich auch durch den Differentialquotienten, also durch die Steigung der $\varepsilon = f(t)$-Kurven im Wendepunkt ausdrücken, deren Werte in der letzten Spalte der Tabelle XXX angegeben sind und ebenfalls erkennen lassen, wie deutlich sich die Peche der Gruppe V von denen der übrigen Gruppen unterscheiden.

Die Dispersionsbreite $t_1 - t_0$ schwankt bei allen untersuchten Stoffen zwischen 110—125°. Sie ist wegen des asymptotischen Verlaufs der $\varepsilon = f(t)$-Kurven für die Temperaturen t_1 und t_0 nur ungenau festzustellen.

Die Lage des Dispersionsgebietes im Koordinatensystem erscheint besonders charak-

[9]) Siehe Fußnote 7.
[10]) Martin, Physik. Z. **37**, 665 (1936).

Tabelle XXX.

	ε_1	ε_0	$\varepsilon_1-\varepsilon_0$	t_1 Grad	t_0 Grad	t_1-t_0 Grad	ε_W	t_W Grad	$\frac{d\,\varepsilon_W}{d\,t_W}$
Gruppe I									
1	4,70	3,35	1,35	100	—20	120	4,03	40	0,021
2	4,50	3,36	1,14	120	0	120	3,93	60	0,019
3	4,36	3,42	0,94	135	20	115	3,88	75	0,015
Gruppe II									
1	4,85	—	—	85	—	—	4,04	25	0,030
2	4,765	—	—	95	—	—	4,00	35	0,024
3	4,70	3,41	1,29	110	—10	120	4,035	50	0,0225
4	4,75	3,55	1,20	120	0	120	4,11	60	0,020
5	4,71	3,54	1,17	130	+10	120	4,11	70	0,0183
6	4,705	3,66	1,045	145	20	125	4,175	82,5	0,0165
7	4,64	3,68	0,96	145	25	120	4,215	87,5	0,0180
Gruppe III									
1	4,82	3,695	1,125	102,5	—7,5	110	4,21	47,5	0,0206
2	4,97	3,945	1,025	112,5	+7,5	120	4,455	62,5	0,0185
3	4,94	3,97	0,97	135	20	115	4,473	77,5	0,017
Gruppe IV									
1	4,73	3,66	1,07	115	0	115	4,215	55	0,019
2	4,83	3,78	1,05	117,5	2,5	120	4,31	62,5	0,017
3	4,86	3,85	1,01	135	15	120	4,33	75	0,0145
Gruppe V									
1	4,50	3,69	0,81	100	—20	120	4,08	40	0,012
2	4,54	3,75	0,79	110	—10	120	4,14	50	0,011
3	4,55	3,75	0,80	125	0	125	4,14	62,5	0,0105
4	4,49	3,78	0,71	135	15	120	4,145	75	0,009

teristisch für die Art der untersuchten Peche. In der Fig. 15 sind die Dispersionskurven für die folgenden Peche von etwa gleichem Erweichungspunkt I/2, II/4, III/2, IV/2 und V/2 nochmals aufgezeichnet und in Fig. 16 die Werte von ε als Funktion von $\log \eta$. Aus Fig. 15 ergibt sich für das Pech V/2, also ein weniger temperaturempfindliches Material, eine Verschiebung der Dispersionskurve um 10—12,5° nach niedrigeren Temperaturen. Noch deutlicher ist aus Fig. 16 zu ersehen, wie sehr damit bei diesem Pech die Dispersion nach höheren Viskositäten verschoben ist, bei gleichzeitig wesentlich flacherem Verlauf der Dispersionskurve infolge stärkerer Dipolbindung. Diese Erscheinung ging schon aus der Einzeichnung der t_W-Temperaturen in die Fig. 9 hervor, die gegenüber den t_W-Werten der anderen Peche deutlich nach wesentlich höheren Viskositäten verschoben sind. Dies bedeutet, daß auch bei tiefen Temperaturen und damit höherer Viskosität die Dipolbeweglichkeit solcher „plastifizierter" Peche wesentlich größer ist als die normaler Peche, deren Dipole schon bei höherer Temperatur und niedrigerer Viskosität einfrieren. Abgesehen von dem analytischen Wert dieser Feststellung läßt sie aber auch Schlüsse zu auf das Verhalten derartiger Peche bei Beanspruchungen, bei denen primitiv gesprochen die Molekülbeweglichkeit auch im äußerlich festen Zustand eine Rolle spielt, insbesondere bei Betrachtungen über das Eindringungsvermögen in Anstrichunterlagen, bei Untersuchungen über die „Selbstheilung" von Rissen in bituminösen Isolierschichten und bei Fragen über die Haftfestigkeit. Bei solchen Grenzflächenbeanspruchungen von Pechen des Typs der Gruppe V ist das aus der Lage des Gebietes anomaler Dispersion erklärliche günstige Verhalten auch bereits praktisch erprobt worden[11]). Diese durch Bestimmung des DK-Temperatur-Verlaufs erfaßbaren Zusammenhänge zwischen der Dielektrizitätskonstanten und der Zusammensetzung und der Viskosität der Peche bieten bei weiterer Auswertung eine neue Möglichkeit zur Beurteilung des physikalischen Zustandes von Teeren und Pechen. Die bisher meist übliche fraktionierte Lösung oder Fällung von Pechbestandteilen weist dagegen den grundsätzlichen Mangel auf, daß sie durch ihre Eingriffe das untersuchte Gel irreversibel verändert. Außerdem ergibt die Aufstellung einer

[11]) Riedel, Vedag-Buch (Berlin 1937), 77.

rein stofflichen Analysenbilanz nur ein unvollkommenes Bild, so lange nicht die Kräfte berücksichtigt werden, welche bei Aufbau des Gels und seiner thermischen Behandlung und mechanischen Deformation eine entscheidende Rolle spielen, die aber bei dielektrischen Messungen, insbesondere im Gebiet anomaler Dispersion, deutlich in Erscheinung treten.

Zusammenfassung.

Bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Steinkohlenteeren und -pechen während der Erstarrung wurde das Auftreten anomaler dielektrischer Dispersion in diesem Temperaturbereich beobachtet. Ihre Untersuchung bei konstanter Frequenz aber veränderlicher Temperatur ergab:

Der Temperaturbereich, über welchen sich die anomale Dispersion erstreckt, ist für alle untersuchten Teere und Peche praktisch gleich, nämlich 110—125°.

Die Dispersionshöhe, also die Differenz zwischen Höchst- und Mindestwert der Dielektrizitätskonstanten, ist abhängig von der durch den verschiedenen Teerölgehalt bedingten verschiedenen Viskosität. Je höher der Gehalt an Teerölen mit ihrer höheren Dielektrizitätskonstante und je niedriger damit die Viskosität ist, desto größer ist die Dispersionshöhe. Eine Ausnahme von dieser Regel machen die nach Spezialverfahren hergestellten „plastifizierten" Steinkohlenteerpeche, deren Dispersionshöhe infolge mehr oder weniger starker Fixierung von Dipolmolekülen des Ölanteils wesentlich geringer ist.

Die Lage des Dispersionsgebietes zur Temperaturkoordinate ist bei den nach den üblichen Methoden, also durch Destillation von Rohteeren oder durch Präparierung aus normalen Brikettpechen und Teerölen erhaltenen Straßenteeren und Weichpechen bei gleicher Viskosität praktisch konstant. Bei den plastifizierten Pechen erfolgt dagegen das Einfrieren der Dipole erst bei wesentlich höheren Viskositäten und das Dispersionsgebiet ist stark nach tieferen Temperaturen verschoben.

Aus dem Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst.

Über den Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose.[1])

Von J. Gundermann (Frankfurt a. M.-Höchst).

(Eingegangen am 2. April 1942)

Der Gesamtenergieinhalt eines Feststoffes setzt sich zusammen aus der Summe der inneren Gitterenergie der Teilchen und ihrer Oberflächenenergie. Im allgemeinen ist der Anteil der inneren Gitterenergie, die sich ihrerseits wieder aus Schmelz- und Verdampfungsenergie zusammensetzt, weitaus überwiegend. Nur wenn die mechanische Aufteilung eines Stoffes annähernd molekulare Dimensionen erreicht, macht sich der Zuwachs an Oberflächenenergie stärker bemerkbar. Im Extremfall völliger Aufteilung in Einzelmoleküle ist der Zuwachs der Gesamtenergie eines Systems gleich der molaren Sublimationsenergie.

Normalerweise wird nun beim Zermahlen eines Feststoffes der innere Gitterzustand und damit die innere Gitterenergie der Teilchen nicht oder nur geringfügig beeinflußt. Es tritt im allgemeinen nur eine Vermehrung der Zahl der Teilchen und damit der freien Oberfläche ein. Da aber auch bei den extremsten technisch erreichbaren Mahlfeinheiten die mittlere Teilchengröße noch um Größenordnungen von der molekularen Aufteilung entfernt ist, so ist im allgemeinen der Gesamtenergieinhalt eines Stoffes im gemahlenen und ungemahlenen Zustand nicht wesentlich verschieden. So wurde z. B. die Lösungswärme von Kochsalz, Harnstoff und anderen Stoffen in Abhängigkeit von der Mahldauer in einer Schwingmühle bestimmt und dabei kein praktisch meßbarer Unterschied zwischen den ungemahlenen Ausgangsstoffen und auch extrem lange gemahlenen Proben gefunden. Vergleichende Röntgenaufnahmen zeigten, daß auch bei den am längsten gemahlenen Proben (100 Stunden) keine merkliche Beeinflussung des Röntgenbildes und damit des inneren Gitterzustandes zu beobachten war.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn beim Zerkleinern eines Stoffes in immer kleinere Teilchen neben der Zerteilung gleichzeitig eine starke Störung im inneren Gitteraufbau erfolgt. Von K. Heß und Mitarbeitern[2]) wurde z. B. beob-

[1]) Wegen kurzfristig erfolgter Einberufung des Verfassers zur Wehrmacht vor endgültigem Abschluß dieser Arbeit wurde das Manuskript von K. Boedeker in einigen Punkten ergänzt und druckfertig gemacht.

[2]) K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 64 (1941).

achtet, daß beim Zermahlen verschiedener Zellulosematerialien in der Schwingmühle das vor dem Mahlen gut ausgebildete Röntgendiagramm der Zellulose mit fortschreitender Mahldauer immer mehr und schließlich vollständig verschwindet. Ähnlich wie Zellulose verhalten sich Stärke und natürliche Seide. Weiter wurde von Heß und Mitarbeitern beobachtet, daß auch gewöhnlicher Kristallzucker, wenn er trocken in der Schwingmühle lange genug gemahlen wird, starke Gitterstörungen zeigt.

Auch amerikanische Beobachter[3]) fanden, daß manche Feldspatminerale durch genügend langes Mahlen auf Intensivmühlen röntgenographisch amorph werden. SiO_2 und Al_2O_3 wurden dabei relativ leicht löslich, und der gesamte Tongehalt des Kristallgitters wird austauschbar. Schließlich ist aus den Arbeiten von Staudinger und Mitarbeitern schon länger bekannt, daß allgemein hochmolekulare Stoffe bei intensivem Vermahlen einen Abbau der mittleren Molekulargröße erleiden.

Alle diese Beobachtungen zeigen, daß in manchen Fällen beim Zermahlen neben der einfachen Unterteilung der Stoffe beträchtliche Änderungen im inneren Gitteraufbau der Stoffe erfolgen, von denen man erwarten muß, daß sie mit deutlich meßbaren Energieänderungen verbunden sind.

Ich habe nun die oben erwähnte Beobachtung von Prof. Heß und Mitarbeitern an Kristallzucker dazu benutzt, um den Mahlvorgang bei Zucker in verschiedenen Mühlentypen exakt zahlenmäßig in Abhängigkeit von der Mahldauer zu verfolgen, indem ich die Lösungswärme verschieden lange gemahlener Zuckerproben in Wasser bestimmte. Aus der Tatsache des völligen Verschwindens des Röntgeninterferenzbildes bei diesem gut kristallisierenden Stoff sollte man eine Differenz im Gesamtenergieinhalt zwischen ungemahlenen und völlig zermahlenen Proben von der Größenordnung der Schmelzwärme des Zuckers erwarten. Dieser Unterschied sollte in der Lösungswärme hervortreten.

Tatsächlich haben die Messungen, wie im folgenden näher dargetan werden soll, diese Annahmen voll bestätigt.

Bevor auf die Meßergebnisse im einzelnen näher eingegangen wird, seien zuvor noch einige allgemeine Gesichtspunkte kurz erörtert, die das Mahlen von Zucker allgemein betreffen.

[3]) M. L. Jackson und E. Truog, Proc. Soil Sci. Soc. America **4**, 136 (1939). Auszug: Z. Angew. Chem. **54**, 92 (1941).

Die ersten Versuche wurden mit Trockenmahlung begonnen. Dabei zeigte sich, daß der Zucker bei der Trockenmahlung trotz vorheriger sorgfältiger Trocknung in der Schwingmühle stets zusammenbackt und man zum Schluß fast kein Pulver in der Mühle findet. Es wurde deshalb die Naßmahlung probiert, und zwar wurde, da ja das Wasser ausscheidet, als Suspensionsmittel wegen seiner Feuerungefährlichkeit Tetrachlorkohlenstoff gewählt, was sich auch gut bewährte. Es bildete sich schon nach kürzester Mahldauer eine homogene, stabile Suspension von Zucker in Tetra, die sich praktisch nicht absetzte und die je nach der Konzentration an Zucker mehr oder weniger viskos war. Während der einzelnen Mahlungen wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen, auf einer Glasfritte die Hauptmenge Tetra abgesaugt und im Vakuum das restliche Tetra weggedampft (wegen der Hygroskopizität der Proben konnte man nicht einfach auf der Fritte trocken saugen). Von der so getrockneten Probe wurde dann anschließend die Lösungswärme bestimmt (11 g in 100 g Wasser).

In den beigefügten Kurven sind die Ergebnisse einer Anzahl von Mahlversuchen graphisch wiedergegeben. Es ist in Fig. 1 auf

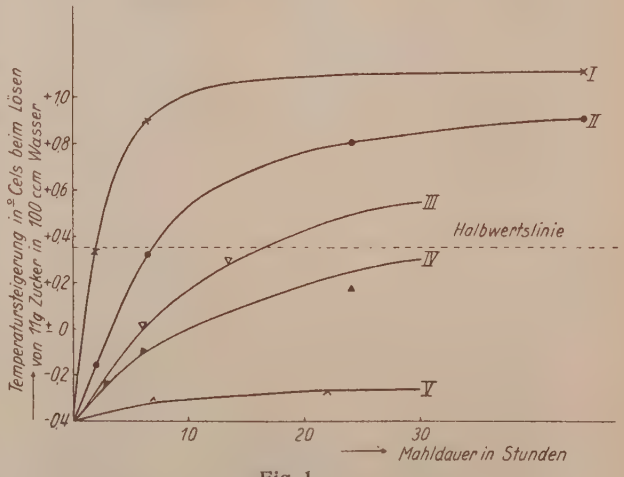


Fig. 1

der Abszisse die Mahldauer und auf der Ordinate die Temperatursteigerung aufgetragen, die beim Lösen von je 11 g der gemahlenen Probe in 100 cm³ Wasser bei rund 20° C beobachtet wurde. Man erkennt, daß die Lösungswärme des ungemahlenen Zuckers negativ ist und sich während des Mahlens über Null allmählich einem stark positiven Grenzwert nähert, der je nach den

Mahlbedingungen mehr oder weniger schnell erreicht wird. Das Positivwerden der Lösungswärme während des Mahlens gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß die gemahlenen Proben mit fortschreitender Mahldauer immer stärker hygroskopisch werden, so daß sie an der Luft sehr schnell feucht werden. Die thermischen Messungen wurden in einem Dewargefäß durchgeführt, das vorher durch Bestimmung der Lösungswärme von Kochsalz geeicht wurde. Die Temperaturablesung geschah an einem gewöhnlichen $^1/_{10}{}^0$-Thermometer. Aus dem beobachteten Grenzwert der Temperatursteigerung von 1,5° gegenüber dem ungemahlenen Zucker ergibt sich eine Steigerung der Lösungswärme pro Mol Zucker von rund 3 kcal.; das entspricht der Größenordnung nach der molaren Schmelzwärme von organischen Stoffen. Der Energieinhalt von feinstgemahlenem Zucker entspricht also im Grenzfall ungefähr demjenigen von geschmolzenem Zucker.

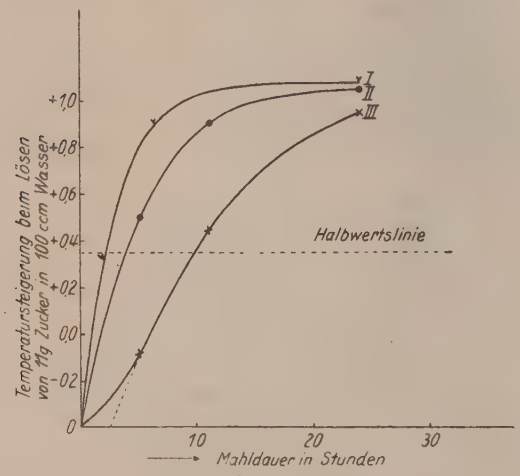


Fig. 2. Einfluß der Schwingmühlenamplitude und der Konzentration auf den Wahleffekt.

In Fig. 2 sind Versuche wiedergegeben, die die Abhängigkeit der Mahlwirkung der Schwingmühle einmal von der Amplitude des Schwingtisches und außerdem von der Konzentration der Zuckeraufschwemmung erkennen lassen. Es gilt folgendes:

Kurve I:
Mahlansatz 400 ccm Tetra + 100 g Zucker.
Polierte Stahlkugeln Durchmesser = 2 cm.
Kugelfüllung 1,3 Liter.
Amplitude 4,5 mm.

Kurve II:
400 ccm Tetra + 100 g Zucker.
Kugelfüllung wie Kurve I.
Amplitude 3 mm.

Kurve III:
200 g Zucker + 400 ccm Tetra,
sonst wie Kurve II.

Die Versuche Kurve I und II unterscheiden sich also nur durch die Schwingamplitude; man findet in erster Annäherung Proportionalität zwischen Mahlwirkung und dem Quadrat der Amplitude. Die Kurven II und III unterscheiden sich durch die höhere Zuckerkonzentration im Mahlansatz. Die Besprechung der Ergebnisse dieser beiden Kurven erfolgt weiter unten.

Man sieht den Mahlkurven sozusagen auf den ersten Blick an, daß es sich bei dem zugrunde liegenden Vorgang um ein einfaches Geschehen handeln muß, wie man es für den Mahlvorgang ja auch zu erwarten hat.

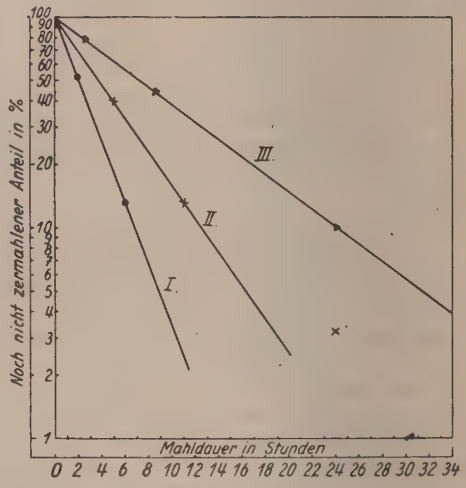


Fig. 3 (wie Fig. 2 in logarithm. Darstellung).

Tatsächlich ergibt sich, wie z. B. in Fig. 3 zu erkennen ist, ein einfaches Exponentialgesetz für den Ablauf der Mahlung. Hier sind die Kurven von Fig. 2 derart umgezeichnet, daß auf der logarithmisch unterteilten Ordinate der jeweils noch nicht zermahlene Anteil und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen ist. Man erhält bis herunter unter 10 Proz. ziemlich exakte Gerade. Der Mahlvorgang läßt sich also formelmäßig so ausdrücken:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}. \qquad (1)$$

Das ist die Gleichung einer monomolekularen Reaktion, die man in differentieller Form

auch schreiben kann:

$$\frac{d(c_0 - c)}{dt} = k \cdot c, \qquad (2)$$

c_0 ist die Anfangskonzentration des ungemahlenen Anteils, c ist die jeweils noch vorhandene Menge des ungemahlenen Anteils, $c_0 - c$ ist der jeweils schon zermahlene Anteil.

In Worten ausgedrückt bedeuten die Gleichungen (1) und (2), daß der pro Zeiteinheit zermahlene Anteil der jeweiligen Konzentration an ungemahlenem Material proportional ist. Die Konstante k ist eine Kenngröße für die Mahlwirkung der jeweils benutzten Mahleinrichtung. Sie läßt sich aus den Kurven im einzelnen direkt errechnen. An ihrer Stelle kann man auch die sogenannte Halbwertzeit zur Kennzeichnung der Mahlwirkung benutzen; das ist die Mahldauer, die nötig ist, bis die Hälfte der Ausgangsmenge zermahlen ist, was dem Punkt $+0{,}35^0$ auf der Ordinate der Kurvenblätter entspricht.

Nachdem erkannt war, daß die Zuckermahlung in der vorangehend beschriebenen Weise zahlen- und formelmäßig quantitativ erfaßt werden kann, wurde der Vorgang dazu benutzt, um die Mahlwirkung verschiedener Feinmahleinrichtungen miteinander zu vergleichen und um einen Anhalt für die besten Mahlbedingungen bei den einzelnen Mühlentypen in die Hand zu bekommen. In Fig. 1 sind Mahlkurven, die mit verschiedenen Mühlen erhalten wurden, im gleichen Maßstab zusammengestellt.

Der Mahlansatz war in allen Fällen außer der Kurve IV der gleiche, nämlich:

400 cm³ Tetra + 100 g Zucker.

Kurve I:
Schwingmühle 1400/Min., 4,5 mm Ampl.
1,5 Liter Stahlkugeln 1—2 cm Durchmesser; Mahlraum $V = 2$ Liter.

Kurve II:
Dasselbe wie Kurve I.
1,5 Liter Porzellan-Kugeln 1—2 cm Durchmesser.

Kurve III:
Laborkugelmühle 100 Umdrehungen/Min.
1,5 Liter Porzellan-Kugeln 1—2 cm Durchmesser; Mahlraum $V = 3$ Liter.

Kurve IV:
Bloch-Rosetti-Mühle für Feinstmahlung
2 Kugeln 4,0 cm Durchmesser.

Kurve V:
Laborkugelmühle mit 3 Porzellan-Kugeln
5 cm Durchmesser.

Die Kurve IV gibt eine Mahlung in einer kleinen Bloch-Rosetti-Mühle wieder. Diese hatte einen Mahlraum von nur 250 ccm und war mit 2 Porzellankugeln von 4 cm Durchmesser bestückt. Der Mahlansatz war infolgedessen kleiner als bei den anderen Versuchen; doch wurde das Verhältnis von Tetra zu Zucker eingehalten.

Vergleicht man die Halbwertzeiten (= Abszissenabschnitte auf der gestrichelt eingezeichneten Halbwertlinie) der einzelnen Kurven, so findet man, daß die Schwingmühle mit Stahlkugelfüllung rund 3,3mal schneller mahlt als dieselbe Mühle mit Porzellankugelfüllung; das entspricht etwa dem Unterschied in der Dichte von Stahl und Porzellan. Es scheint also die Beziehung zu gelten, daß die Mahlwirkung in der Schwingmühle bei sonst gleichen Bedingungen (Frequenz, Amplitude usw.) proportional mit der Dichte der Mahlkörper ansteigt.

Weiterhin erkennt man, daß die normale Laborkugelmühle sehr unterschiedlich mahlt, je nachdem, ob man sie mit vielen kleinen oder, wie es normalerweise geschieht, mit wenigen großen Kugeln bestückt. Im letzteren Falle ist der Mahleffekt äußerst schlecht, während man bei Füllung mit Kugeln, wie sie auch in der Schwingmühle üblicherweise verwendet werden (1—2 cm Durchmesser), einen Mahleffekt erreicht, der dem der Schwingmühle nur noch um die Hälfte unterlegen ist. Die Halbwertabszisse ist 16 Stunden gegen 7,5 Stunden bei der Schwingmühle mit Porzellankugelfüllung. Allerdings kommt zu Ungunsten der Kugelmühle noch hinzu, daß sie einen größeren Mahlraum haben muß als die Schwingmühle, da sonst die Kugeln an der freien Bewegung gehindert sind.

Über den Leistungsbedarf der verschiedenen Mühlen wurden bisher Messungen nicht angestellt. Dies soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Erst dann wird ein einwandfreier Vergleich der verschiedenen Mühlentypen möglich sein. Für Laboratoriumszwecke, wo meist die Zeitersparnis eine größere Rolle spielt als der Energieaufwand, geben vorstehende Messungen bereits die Möglichkeit zur Auswahl der geeignetsten Mühle. Die als Intensivmühle für Feinstmahlung entwickelte Bloch-Rosetti-Mühle ist unter diesem Gesichtspunkt betrachtet sehr viel weniger wirksam als die Kugelmühle.

Aus allen Ergebnissen läßt sich folgern, daß die Schwingmühle deutlich den übrigen hier untersuchten Mahlanordnungen überlegen ist. Für großtechnische Ausführungen der Schwingmühle mit trogförmigem Mahlraum liegen die Verhältnisse noch günstiger, wie aus einer umfangreichen Untersuchung über Schwingmühlen

von Bachmann[4]) hervorgeht. Dort wird festgestellt, daß die Leistungsaufnahme der schwingenden Kugeln und damit der Mahleffekt sehr stark von der Form des Mahlgefäßes und der Füllung abhängt (Fig. 5 der Abhandlung). Verfasser findet für ein zylindrisches halb gefülltes Gefäß den Leistungsfaktor 0,68, während für die großtechnische trogförmige dreiviertelgefüllte Schwingmühle mit zylindrischem Einbau der Faktor 0,99 gilt. Mithin ist die Leistungsaufnahme der großtechnischen Mühle noch um den Faktor 0,99/0,68 = 1,45, also noch fast 50 Proz. besser gegenüber der Kugelmühle, als aus den vorstehenden Beobachtungen hervorgeht.

Schließlich wurde noch der Einfluß der Kugelgröße bei der Schwingmühle untersucht. Als Mahlgefäß diente der gleiche zylindrische Topf von 2 Liter Inhalt wie zu den Versuchen Fig. 1, Kurve I und II. Der Topf wurde mit 1,3 Liter Stahlkugeln gefüllt, und zwar mit den Durchmessern 2,0 bzw. 1,0 bzw. 0,7 cm. Als Mahlgut wurde wieder eine Suspension von 100 g Zucker in 400 ccm Tetra eingefüllt. Die Amplitude der Schwingungen betrug unverändert 4,5 mm, die Schwingfrequenz war 1400 pro Minute. Gemessen wurde die Lösungswärme des gemahlenen Zuckers nach verschiedener Mahldauer. Die Ergebnisse zeigt Tabelle I.

Tabelle I.

Durchmesser der Stahlkugeln	Temperaturerhöhung beim Lösen von 11 g Zucker in 100 ccm Wasser nach einer Mahldauer von:			
	2 Stdn.	6 Stdn.	10 Stdn.	14 Stdn.
2,0 cm	0,35°	0,89°	—	0,94°
1,0 cm	0,33°	0,91°	0,88°	0,95°
0,7 cm	0,34°	0,90°	0,83°	0,97°

Man erkennt, daß die Mahlwirkung unabhängig von der Kugelgröße ist, sofern die sonstigen Bedingungen gleich gehalten werden.

Aus der oben gefundenen Gleichung (1) $c = c_0 \cdot e^{-kt}$ entnimmt man, daß die Konstante k bei ein und demselben Mühlentyp für Mahlansätze mit verschiedener Konzentration denselben Wert besitzen müßte. Dies ist auch bis zu gewissen Konzentrationsgrenzen der Fall. Schließlich aber fällt die Konstante k mit noch weiter wachsender Konzentration sehr schnell ab, d. h. die Mahlwirkung läßt sehr stark nach, weil durch die hohe Zähigkeit, die die Suspension dann annimmt, die gegenseitige Bewegung der Kugeln stark gebremst und schließlich ganz unterdrückt wird. In der Praxis wird man sich also bemühen, die Konzentration nur so hoch zu wählen, daß die Konstante k noch nicht zu stark abfällt. Die genaue Festlegung dieses Übergangsgebietes, wo der Zähigkeitseinfluß auf die Mahlwirkung sich geltend macht, war uns bisher noch nicht möglich. Es kann hier nur gesagt werden, daß bei Benutzung von Stahlkugeln die kritische Zähigkeitsgrenze etwa bei der Konsistenz von Glyzerin liegen dürfte. Bei Kugeln aus leichterem Material wird der Wert tiefer liegen, weil sich hier die Bremswirkung entsprechend früher bemerkbar macht. Bei dem mit Kurve III in Fig. 2 eingezeichneten Versuch ist jedenfalls der Zähigkeitseinfluß bereits stark merklich und infolgedessen der Mahleffekt gegenüber Versuch Kurve II schon deutlich zurückgegangen; die Halbwertabszisse ist 2,5mal so groß.

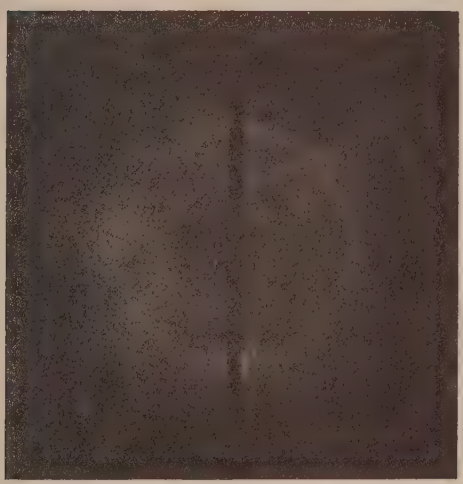
Zur Feststellung, ob die eingangs erwähnte Gitterstörung tatsächlich vorliegt, sind auf der beigefügten Bildtafel 3 Röntgendiagramme von Zucker im Anfangs-, Mittel und Endstadium der Vermahlung wiedergegeben. Die mit der Mahldauer zunehmende Gitterstörung ist sehr klar ersichtlich. Dabei ist die Aufnahme von dem Mittelstadium besonders bemerkenswert. Sie zeigt, daß hier ein Teil des Zuckers hinsichtlich des Kristallgitters noch völlig ungestört ist, während der Rest schon völlig vermahlen ist. Die Debye-Ringe sind nämlich nur schwächer, aber keineswegs unschärfer als bei der ersten Aufnahme. Auf dem letzten Bild sind die normalen Gitterinterferenzen völlig verschwunden.

Die vorangehenden Ausführungen beziehen sich alle auf die Naßmahlung von Zucker in Tetrachlorkohlenstoff. Sie sind aber sehr wahrscheinlich von allgemeiner Geltung für die Naßmahlung überhaupt. Beim Trockenmahlen liegen die Verhältnisse meistens weniger einfach und übersichtlich, da sich hierbei das Material in der Schwingmühle leicht zusammenballt, wie eingangs schon bei den ersten Zuckermahlungen festgestellt wurde.

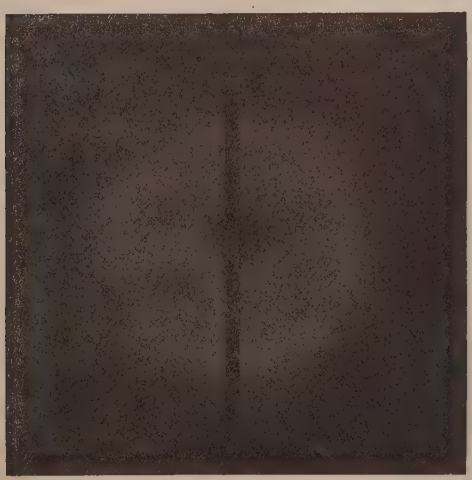
Es gibt jedoch auch Fälle, wo man bei der Trockenmahlung einfache und übersichtliche Verhältnisse findet. So wurde z. B. bei der Trockenmahlung verschiedener Kokssorten beobachtet, daß man Mahlleistungskurven ähnlichen Typs wie bei der Zuckernaßmahlung erhält, wenn statt der Lösungswärme die Benetzungswärme in geeigneten Lösungsmitteln als Funktion der Mahldauer aufgetragen wird. Man erhält ebenfalls wieder ein asymptotisches Anwach-

[4]) D. Bachmann, Untersuchung von naß arbeitenden Schwingmühlen, Z. VDI, Beihefte Verfahrenstechnik **1940**, S. 82—89.

Anfangsstadium: Mahldauer 2 Stunden



Mittelstadium: Mahldauer 6 Stunden



Endstadium: Mahldauer 21,5 Stunden

Röntgendiagramme von gemahlenem Zucker

sen der Benetzungswärme mit der Mahldauer. Der Grenzwert der Benetzungswärme, den man in einzelnen Fällen nur durch Mahlen von rohem gewöhnlichem Koks erhält, kommt in die Größenordnung der Benetzungswärmen handelsüblicher Aktivkohlen. Man darf daraus schließen, daß die Oberflächenentwicklung annähernd in die Größenordnung der der Aktivkohlen kommt.

Zum Schluß seien noch einige Angaben über den Energieunterschied an Zellulosematerialien vor und nach dem Mahlen auf der Schwingmühle gemacht oder genauer gesagt zwischen Zellulose, die bis zum Verschwinden des Röntgenbildes zermahlen und dann wieder durch Benetzen mit Wasser rekristallisiert wurde[5]). Hierzu wurde gereinigter Holzzellstoff und Ramiefasern nach sorgfältigem Trocknen bei 110° C in Tetra aufgeschlämmt und in der Schwingmühle mit Stahlkugeln bis zum Verschwinden des Röntgenbildes gemahlen, was in 6—8 Stunden praktisch erreicht war. Nach dem Absaugen des Tetra wurden die gemahlenen Proben wieder bei 110° C getrocknet; darauf wurden einige Gramm des Mahlgutes in die 9fache Menge Wasser eingetragen, so daß eine 10proz. Suspension entstand, und die dabei auftretende Temperatursteigerung gemessen. Es zeigte sich innerhalb 1 Minute eine Temperatursteigerung von maximal 2,5°. Nun wurde diese Suspension vorsichtig zum Trocknen eingedampft und bei 110° wieder bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Mit diesem nunmehr rekristallisierten Material wurde die gleiche Messung mehrmals wiederholt. Man beobachtete bei dieser 2., 3. Messung jedesmal praktisch dieselbe Temperatursteigerung von 1,8 bis 1,9° also etwa 0,6 bis 0,7° weniger als bei der 1. Messung unmittelbar nach der Mahlung.

Dieser nicht reversible Anteil der Benetzungswärme der gemahlenen Zellulose in Wasser von 0,6 bis 0,7° ist als Rekristallisationswärme der Zellulose aufzufassen, genau wie vorher bei der Zuckermahlung die Differenz in der Lösungswärme zwischen gemahlenem und ungemahlenem Zucker als Rekristallisationswärme des Zuckers zu deuten war. In kcal. pro Mol $C_6H_{10}O_5$ umgerechnet erhält man 1,0—1,2 kcal. als molare Rekristallisationswärme der Zellulose, das sind etwa 35—40 Proz. von dem entsprechenden Wert für Zucker. Für Holzzellstoff und Ramie wurden praktisch dieselben Zahlen erhalten.

Zusammenfassung.

Durch intensive Mahlung wird der Aufbau des Kristallgitters von Zucker weitgehend zerstört. Dies macht sich durch Positivwerden der Lösungswärme bemerkbar. Die Wärmetönung beim Lösen kann als Kennzeichen für die Leistungsfähigkeit der zum Feinmahlen benutzten Mühle dienen. In gleicher Weise kann an der Benetzungswärme die Zerstörung des Gitteraufbaues feinstgemahlener Zellulose erkannt werden. Auch an feingemahlenem Koks wurden ähnliche Feststellungen gemacht.

[5]) Heß, Kießig und Gundermann, a. a. O., Seite 75.

Aus dem Institut für allgemeine und physikalische Chemie der Franz-Josef-Universität Kolozsvár (Ungarn).

Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper. I.

Von Ludwig Imre (Kolozsvár, Ungarn). (Eingegangen am 23. März 1942)

Vor längeren Jahren hat F. Paneth[1]) über eine radioaktive Methode zur Messung der absoluten Oberflächengröße fester Körper berichtet, die darin besteht, daß man den betreffenden festen Körper mit seiner gesättigten Lösung schüttelt, die man vorher mit einem radioaktiven Isotopen eines der Wandbestandteile „infiziert" hat. Nach Auffassung von Paneth verteilt sich dann die radioaktive Atomart zwischen der festen Oberfläche und der Lösung in der Weise, daß die Mengen der radioaktiven bzw. der übrigen Atomarten einander proportional sind; das heißt:

$$x/y = X/Y, \qquad (1)$$

wenn mit x bzw. y die Menge der radioaktiven Atomart in der Oberflächenwand bzw. in der Lösung bezeichnet wird, während X bzw. Y die Mengen sämtlicher Atome der betreffenden Art in der festen Wand bzw. in der Lösung bedeutet. In dem Falle, daß die als Indikator verwendete radioaktive Atomart mit keinem Bestandteil des festen Körpers isotop ist, dennoch isomorph in die feste Wand eingebaut werden kann, ist die linke Seite von Gl. (1) noch mit einem Faktor k zu multiplizieren, der das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten der isomorphen Mischung darstellt[2]):

$$k \cdot x/y = X/Y. \qquad (2)$$

[1]) F. Paneth, Z. Elektrochem. **28**, 113 (1922).

[2]) F. Paneth und W. Thimann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 1215 (1924).

So einleuchtend die Vorstellung, die dieser Paneth'schen Oberflächenbestimmungsmethode zugrunde liegt, auf den ersten Anblick erscheinen mag, so ging aus den inzwischen sich vermehrenden Beobachtungen immer klarer hervor, daß die Methode oft Resultate liefert, die mit anderweitig gemachten Erfahrungen bei weitem nicht in Einklang stehen.

Auf eine der Abweichungen haben schon Paneth und seine Mitarbeiter hingewiesen. Es wurde nämlich gefunden[3]), daß die Oberflächengröße zahlreicher natürlicher Kristalle und sehr schwer löslicher Niederschläge sogar größenordnungsmäßig zu klein ausfällt, wenn die Bestimmung mit Hilfe der Gl. (1) erfolgt. Eine andere Unsicherheit bedeutete oft die Unkenntnis des Löslichkeitsfaktors k in Gl. (2). Auch in betreff der Schütteldauer enthält die Panethsche Methode keinerlei exakten Vorschriften; und das ist ein um so größerer Mangel der Methode, als in neuerer Zeit mit Sicherheit nachgewiesen wurde[4]), daß die radioaktive Atomart im allgemeinen nicht in der äußersten Atomschicht der festen Oberfläche stehen bleibt, sondern sich allmählich in der ganzen Masse des festen Körpers verbreitet, infolge der Umkristallisation des letzteren. Eine Verteilung des radioaktiven Indikators in der Masse des festen Körpers macht aber die Anwendung der Gl. (1) oder (2) auf die experimentellen Befunde natürlich ganz illusorisch.

Schließlich sei noch eine Unsicherheit der Paneth'schen Methode hervorgehoben, die darin besteht, daß die in der Paneth'schen Vorstellung angenommene und in den obigen Gleichungen ausgedrückte Proportionalität zwischen radioaktiven und nichtradioaktiven Atomarten meistens auch in bezug auf die Änderungen der Lösungskonzentration Y nicht invariant ist. Diesbezügliche Beobachtungen sollen weiter unten angeführt werden.

Alle diese Unstimmigkeiten sprechen dafür, daß die Gl. (1) und (2) die Vorgänge der Austauschadsorption nur unvollkommen zum Ausdruck bringen und daß daher das Paneth'sche Verfahren der Oberflächenbestimmung noch nicht alles leistet, was die radioaktive Indikatormethode auf diesem Gebiet der angewandten Radiochemie zu leisten hat und leisten kann. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Frage zur Prüfung, wie nach unseren neueren Kenntnissen das radioaktive Verfahren der Oberflächenbestimmung vervollkommnet bzw. teilweise mit anderen Verfahren ergänzt werden kann.

A. Vorstellungen über die Ionenaustauschprozesse an fest-flüssigen Phasengrenzen.

1. Die Adsorptionsenergie.

Bei dem radioaktiven Verfahren zur Messung der Oberflächengröße handelt es sich zunächst um die Herleitung der Zahl sämtlicher Atome der festen Wand aus den Zahlenwerten über die Verteilung des radioaktiven Indikators zwischen der Oberfläche und der Lösung. Um eine solche Auswertung der Adsorptionsdaten einwandfrei durchführen zu können, ist es vor allem notwendig, uns ein klares Bild darüber zu schaffen, welche Rolle die Zahl der Atome der festen Wand in dem Verteilungsgleichgewicht spielt. Dies ist möglich in Anlehnung an die Langmuir'sche Adsorptionstheorie, welche die Zahl der Adsorptionsstellen als ein sehr wesentliches Element enthält. Die Langmuir'sche Theorie ist zwar eigentlich für die wahre Adsorption (und nicht für die Austauschadsorption) gültig, aber diese beiden Arten von Adsorption weisen sehr viel Ähnlichkeit auf, und es bietet keine besonderen Schwierigkeiten, die Gesetze der einen Art auf die andere zu übertragen.

Die Langmuir'sche Isothermengleichung wollen wir im folgenden in der bekannten Hückel'schen Form[5]) anwenden:

$$c/a = 1/z \cdot c + 1/z \cdot 1/\Delta v \cdot e^{E/kT}, \qquad (3)$$

wo a = adsorbierte Menge, c = Konzentration der Lösung in dem Adsorptionsgleichgewicht, z = Zahl der Adsorptionsstellen, Δv bzw. E = Phasenvolumen bzw. Energie des adsorbierten Teilchens. Diese Gleichung wollen wir zunächst im Grenzfall $c \to 0$ betrachten:

$$(c/a)_{c \to 0} \to 1/z \cdot 1/\Delta v \cdot e^{E/kT}, \qquad (4)$$

und nun wollen wir die Frage prüfen, wie die auf der rechten Seite von Gl. (4) vorkommenden Größen (E, Δv und z) zueinander stehen.

Was die Adsorptionsenergie (E) anbelangt, so sind zahlreiche Forscher der Meinung, daß über den Zahlenwert dieser Größe von vornherein nichts näheres zu sagen sei. Üblicherweise stellt man sich nämlich den Mechanismus der Adsorption in der Weise vor, daß bei geringen Adsorptivkonzentrationen zunächst einmal die Adsorptionsstellen mit dem größten Energiewert belegt

[3]) F. Paneth, Radio-Elements as Indicators, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. (New York 1928), Seite 68.

[4]) J. M. Kolthoff, W. v. Fischer und Ch. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. **56**, 832 (1934) — L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A **177**, 109 (1936).

[5]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), S. 166.

werden und daß daher im Grenzfall die Energie E in Gl. (4) den größten Absolutwert der Energie an der gegebenen Oberfläche darstellen soll. Erst nachdem diese „höchstaktiven" Stellen belegt sind, soll sich die Adsorption auch auf die anderen, energetisch niedrigwertigen Stellen der Oberfläche erstrecken, was zur Folge haben soll, daß die Isotherme von dem in Gl. (3) geforderten geradlinigen Verlauf bei höheren Adsorptivkonzentrationen abweicht. Weil aber die molekulare Struktur der Oberfläche eines Niederschlages oder eines natürlichen Kristalls von vornherein nicht bekannt sein kann, so müsse auch die Hoffnung, über die Größe E in Gl. (4) irgend etwas näheres aussagen zu können, aufgegeben werden.

Der Verfasser kann sich — in Anbetracht seiner eigenen Erfahrungen über die Grenzflächenvorgänge an fest—flüssigen Phasengrenzen — dieser Auffassung nicht anschließen, wenigstens nicht im Falle der Ionenadsorption. Es sei auf folgende Argumente hingewiesen, die unseren Standpunkt rechtfertigen dürften.

a) In dem System Bleisulfat-Bleinitrat gilt durchweg die Langmuir'sche Isothermengleichung (3) mit einem einzigen Energiewert, sowohl im Wasser, wie in Wasser-Alkoholgemischen[6]). Dabei wurde das Bleisulfatpulver künstlich hergestellt, und es ist ganz ausgeschlossen, daß der feinpulverige Niederschlag aus lauter gleichen Kriställchen zusammengesetzt gewesen sein sollte, deren Oberflächen von Punkt zu Punkt energetisch genau gleich gewesen wäre. Im Gegenteil: an der Oberfläche eines realen Kristalls sind energetisch sehr verschiedene Adsorptionsstellen möglich, je nachdem sich die betreffende Stelle inmitten einer Kristallfläche befindet, oder in einer Kristallfläche, oder an einer Ecke, an einer Kante usw. Und trotzdem kann die ganze Isotherme durch die einfache Gl. (3) dargestellt werden, die einen einzigen Energieterm in dem ganzen Konzentrationsgebiet zur Voraussetzung hat.

b) In dem System Silberjodid-Silbernitrat gilt die einfache Langmuir'sche Isothermengleichung (3) nicht, sondern die Isotherme biegt sich in dem Sinne um, daß bei zunehmenden Adsorptivkonzentrationen auch die Zahl der Adsorptionsstellen zunimmt, der Wert der Energie aber abnimmt. In dem System Silberjodid-Kaliumjodid dagegen sind kaum irgendwelche Abweichungen von dem geradlinigen Verlauf festzustellen[7]). (Abgesehen von den ganz großen Adsorptivkonzentrationen, bei denen sich die Struktur der Oberfläche verändert.) Es ist aber unmöglich, daß an ein und derselben Silberjodid-Oberfläche nur die Ag^+-Adsorptionsstellen von Punkt zu Punkt verschieden seien, während die J^--Adsorptionsstellen überall an der ganzen Oberfläche einander gleich sein sollen. Die Abweichung von Gl. (3) im System AgJ—$AgNO_3$ muß also einen anderen Grund als die Verschiedenheit der Energiewerte an den verschiedenen Stellen der Oberfläche zur Erklärung haben.

c) Es konnte nachgewiesen werden[8]), daß in „Selbstadsorptionssystemen" der Ausdruck

$$\frac{1}{\Delta v} \cdot e^{E/kT}$$

auf der rechten Seite von Gl. (3), insofern diese Gleichung auf geringe Adsorptivkonzentrationen angewandt wird, gleich ist der Löslichkeit des Adsorbens. Dies kann — bei einer beliebigen Temperatur — nur möglich sein, wenn die Adsorptionsenergie für geringe Adsorptivkonzentrationen gleich ist der Lösungsenergie des Adsorbens.

d) Aus der oben zitierten, meist üblichen Vorstellung über den Zusammenhang zwischen den Energiewerten der Adsorptionsstellen und der Gestalt der Isotherme würde folgen, daß die Größe z in Gl. (3) und (4) für eine gegebene Oberfläche und ein gegebenes Adsorptiv ein für allemal vorbestimmt sein soll. Demgegenüber hat der Verfasser gefunden[9]), daß die Größe z in Systemen von der Zusammensetzung $PbSO_4$—$Pb(NO_3)_2$ auch von dem Lösungsmittel abhängt, und zwar in einem ganz enorm hohen Maße. Diese Abhängigkeit konnte auch quantitativ erfaßt werden unter der Annahme, daß der Absolutwert der Adsorptionsenergie (E) dem Absolutwert der Lösungsenergie gleich ist.

Den Zusammenhang der Adsorptionsenergie mit der Lösungsenergie können wir uns etwa folgendermaßen vorstellen; dabei wollen wir den kinetischen Charakter des Gleichgewichtes vor Augen halten.

Wir betrachten ein Kristallpulver, z. B. Silberjodid, in Berührung mit seiner gesättigten Lösung, die wir mit einem radioaktiven Isotopen, der eine Ionenart (z. B. J^-) vorher „infiziert", also die Ionen dieser Art (J^-) „markiert" haben.

[6]) L. Imre, Kolloid-Z. **91**, 32 (1940).
[7]) L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A **164**, 360 (1933), Fig. 3. Diese Figur wurde auf Grund der Adsorptionsmessungen von A. Lottermoser und A. Rothe (Z. physik. Chem. **62**, 304, 1908) konstruiert.
[8]) L. Imre, Kolloid-Z. **87**, 16 (1939); Trans. Faraday Soc. **35**, 756 (1939).
[9]) L. Imre, Kolloid-Z. **91**, 32 (1940).

Aus der Lösung prallen dauernd Ag^+- und J^--Ionen, also auch „markierte" Ionen an die Oberfläche und bleiben dort teilweise haften. Die Zahl der „markierten" Ionen, die sich so an gewissen aktiven Stellen der Oberfläche innerhalb einer kleinen Zeitdauer dt anlagern, ist proportional der Gesamtzahl N der in der Lösung befindlichen Ionen derselben Art und der Zeitdauer: $k \cdot N \cdot dt$. Die angelagerten (adsorbierten) Ionen bleiben nun eine gewisse Zeit (β) lang in dem adsorbierten Zustand, dann werden sie zurückgelöst. Das Resultat solcher elementaren Anlagerungen während einer Zeitdauer Δt kann berechnet werden, wenn man diese Zeitdauer in elementare Intervalle dt_i einteilt und bedenkt, daß von den um den beliebigen Zeitpunkt t_i adsorbierten Ionen am Ende der Zeitdauer Δt nur noch der Bruchteil $e^{-\frac{1}{\beta}(\Delta t - t_i)}\, dt_i$ an der Oberfläche vorhanden sein wird. Insgesamt wird man also am Ende der Zeitdauer Δt folgende Menge von den „markierten" Ionen an der Oberfläche finden:

$$\Delta N = \int_0^{\Delta t} kN \cdot e^{-\frac{1}{\beta}(\Delta t - t)}\, dt \approx kN \cdot \left(1 - e^{-\frac{1}{\beta}\cdot \Delta t}\right),$$

und wenn Δt klein ist im Verhältnis der Lebensdauer (β) des adsorbierten Zustandes, dann ist:

$$\Delta N \approx kN \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \Delta t. \qquad (6)$$

Andererseits ist zu berücksichtigen, daß wegen des Lösungsgleichgewichtes während derselben Zeit Δt ebensoviel Ionen derselben Art von gewissen anderen Stellen der Oberfläche in Lösung gehen müssen. Auch diese in Lösung gehende Menge Δn kann berechnet werden:

$$\Delta n = \frac{1}{\beta^*} \cdot n \cdot \Delta t,$$

wenn β^* die durchschnittliche Zeitdauer der Adsorption der betreffenden Ionen, n die Gesamtzahl derselben in der festen Wand darstellt. Es muß also die Beziehung gelten:

$$kN \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \Delta t = n \cdot \frac{1}{\beta^*} \cdot \Delta t. \qquad (7)$$

Da nun kN und n Konstante sind, so kann die Gl. (7) für beliebige Werte von Δt nur bestehen, wenn $\beta = \beta^*$, das heißt die Zeitdauer des adsorbierten Zustandes im Grenzfall $c \to 0$ ist gleich der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer der Gitterbestandteile in der festen Oberflächenwand.

Diese letztere Größe β^* ist aber durch die Lösungsenergie definiert[10]). Denn es handelt sich in derartigen Systemen um den Gleichgewichtszustand:

$$(\text{Salz})_{fest} \rightleftarrows (\text{Salz})_{gelöst} \qquad (8)$$

z. B. $(AgJ)_{fest} \rightleftarrows (AgJ)_{gelöst}$, und nicht — wie es oft vorgestellt wird — etwa um das Gleichgewicht:

$$(J^-)_{fest} + (Ag^+)_{gelöst} \rightleftarrows (AgJ)_{fest}. \qquad (h)$$

Sollte nämlich die hypothetische Reaktion (h) allein (also unter Ausschluß jedes anderen Vorganges) möglich sein, so könnten sich in der Lösung oder in der festen Phase freie Elektrizitätsmengen anhäufen, was dem Prinzip der Elektroneutralität widerspräche.

Geht man nun zu größeren Adsorptivkonzentrationen über, so ist zu bedenken, daß die Adsorption meistens eine mehr oder weniger starke Änderung der Lösungstendenz der Wandbestandteile, also auch der Größe β^* nach sich zieht, was nach Gl. (7) gleichbedeutend ist mit der Änderung von β, das heißt auch mit der Änderung der Adsorptionsenergie. In dem System AgJ—$AgNO_3$ z. B. werden bei zunehmenden $AgNO_3$-Konzentrationen die J^--Ionen der Grenzschicht teilweise durch NO_3^--Ionen ersetzt, die Ag^+-Ionen werden immer mehr als $AgNO_3$ adsorbiert, also die Adsorptionsenergie setzt sich aus der Adsorptionsenergie des Ag^+-Ions und des NO_3^--Ions zusammen, während am Anfang der Isotherme in der Adsorptionsenergie die Anlagerungsenergie des Ag^+-Ions und des J^--Ions zum Ausdruck kommt. Nun ist die Anlagerungsenergie des NO_3-Ions schon an einem neutralen AgJ-Gitter kleiner als die des J^--Ions, und noch kleiner an einem negativ geladenen Gitter, wie es das AgJ in Berührung mit seiner gesättigten Lösung ist. Mit zunehmender Adsorptionskonzentration vergrößert sich also die Lösungstendenz der Ag^+-Ionen, das heißt vermindert sich ihre Adsorptionsenergie.

In dem System AgJ—KJ liegt die Sache insofern etwas anders, als die mit zunehmenden KJ-Konzentrationen an das Gitter gelangenden K^+-Ionen auch infolge der negativen Ladung der Oberfläche angezogen werden, was die Anlagerungsenergie wieder vergrößert. Hier lagern sich also zwei Prozesse aneinander, die entgegengesetzte Wirkungen auf die Adsorptionsenergie ausüben: darin ist wohl die Erklärung dafür zu suchen, daß im System AgJ—KJ kaum eine Änderung der Adsorptionsenergie mit zunehmender Adsorptivkonzentration festgestellt werden konnte. Dieselbe Erscheinung läßt sich auch in anderen „unsymmetrischen" Systemen beobachten, bei denen dem einen Bestandteil der Wand

[10]) L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A **177**, 412 (1936); Kolloid-Z. **91**, 34 (1940).

eine stärkere Adsorbierbarkeit zukommt als dem anderen (siehe weiter unten, Seite 152).

Schließlich lassen sich auch die unter a) zitierten Befunde sehr leicht unter Zugrundelegung der Gleichung (7) erklären, wenn man bedenkt, daß die Lösungsenergie von Bleinitrat kaum etwas von der des Bleisulfates abweicht[11]). In diesem System werden also infolge der allmählichen Anlagerung von NO_3-Ionen die energetischen Eigenschaften der festen Wand nicht wesentlich im Vergleich zum reinen Bleisulfat verändert: dadurch erklärt sich der geradlinige Verlauf der Adsorptionsisotherme.

Im Falle eines fremden Ions als Adsorptiv (z. B. Adsorption von Pb^{++}-Ionen an Bariumsulfat) tritt an die Stelle der Lösungsenergie des Adsorbens die Lösungsenergie des Mischkristalls, der in der Grenzschicht gebildet wird. Weiter unten werden wir Methoden diskutieren, mit deren Hilfe die wesentlichen Daten eines solchen zweidimensionalen Mischkristalls ermittelt werden können.

2. Das Phasenvolumen und die Zahl der Adsorptionsstellen.

Die zweitwichtigste Größe, die neben der Energie bei der Adsorption berücksichtigt werden muß, ist das Phasenvolumen der Grenzschicht. Dieses läßt sich — bis auf einen Zahlenfaktor, der im wesentlichen von der Raumbeanspruchung des Lösungsmittels herrührt — prinzipiell auf bekannte Weise berechnen, indem man zunächst die Gesamtwahrscheinlichkeit der ganzen Grenzschicht ins Auge faßt, an Hand des Zustandsintegrals:

$$\Phi = \int_{(F)} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3, \qquad (9)$$

welches über alle Punkte (q_1, q_2, q_3) der Grenzschicht (F), in denen die Energie (ε) des zu adsorbierenden Teilchens von Null verschieden ist, zu erstrecken ist. Dabei wird die Energie des Teilchens in der Lösung als Null angenommen. In der Auswertung des Integrals (9) kann man — nach Langmuir — so verfahren, daß man diejenigen Punkte der Grenzschicht aufsucht, in denen der Wert der Energie je ein relatives Minimum hat. Diese Punkte sind entsprechend der Gitterstruktur der festen Wand angeordnet; die Energieminima selbst mögen durch die Größen ε_1^*, ε_2^*, ..., ε_i^*, ..., ε_n^* dargestellt werden. Dann ist

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{\varepsilon_i^*}{kT}} \int_{(\varepsilon_i^*)} e^{\frac{\varepsilon_i^* - \varepsilon}{kT}} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3, \qquad (10)$$

wobei die Integrale auf die Umgebung eines jeden Energieminimums zu erstrecken sind. In erster Näherung lassen sich diese Integrale durch Ausdrücke

$$\Delta v_i = \text{konst.} \ln \frac{(kT)^{1/2}}{2\pi m \cdot \nu_i^2}$$

ersetzen, wo ν_i die Schwingungsfrequenz des in der Nähe des Energieminimums ε_i^* adsorbierten Teilchens bedeutet. Ist der Wert eines solchen Energieminimums gleich der im vorangehenden Abschnitt festgestellten Adsorptionsenergie (E), dann bedeutet ν die Frequenz der Eigenschwingung der Wandbestandteile und der näherungsweise Ausdruck

$$\Delta v = \text{konst.} \ln \frac{(kT)^{1/2}}{2\pi m \cdot \nu^2}$$

heißt das Adsorptionsvolumen für je ein Teilchen. Wir wollen nun das ganze Phasenvolumen in solche Einheiten Δv einteilen, mit Hilfe der Beziehung:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} e^{-\frac{\varepsilon_i^*}{kT}} \cdot \Delta v_i = z \cdot \Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \qquad (11)$$

Die Größe z bedeutet dann die Zahl der Adsorptionsstellen. Es ist aus unserer Darstellung zu ersehen, daß diese Zahl z im allgemeinen nicht die Zahl der Gitterpunkte der festen Wand bedeutet und daß sie innerhalb weiter Grenzen variieren kann, wenn die Energiewerte ε_i^* und E geändert werden.

Eine solche Änderung kann unter anderen derart herbeigeführt werden, daß — wie oben schon angedeutet wurde — infolge der Anlagerung von fremden Ionen die molekulare Struktur und damit die Eigenschaften der festen Wand geändert werden. Ohne in die zahlenmäßigen Einzelheiten einer solchen Änderung hier einzugehen[12]), läßt sich also feststellen, daß in dem Falle, wenn die Energie infolge von Gitterstrukturänderungen sich ändert, auch die Zahl der Adsorptionsstellen z nicht mehr konstant bleiben kann.

Auch läßt sich leicht einsehen, daß die Zahl z für die verschiedenen Wandbestandteile ver-

[11]) Die Lösungsenergie von Bleisulfat beträgt 1,65 kcal., die des Bleinitrates ca. 1,5 kcal (berechnet aus Löslichkeitsdaten, L.-B.-Tab.) pro g Atom Ionenmenge. Bei geringen Konzentrationen — die ja für die obigen Zusammenhänge meistens von Bedeutung sind — ist die Lösungsenergie des Bleinitrates sogar wesentlich größer als die des Bleisulfates. Da aber in dem genannten Adsorptionssystem das NO_3^--Ion nur teilweise dehydratisiert wird, so nähern sich die Energiewerte.

[12]) Weitere, ins einzelne gehende Überlegungen über diesen Teil unseres Problems sollen für eine besondere Arbeit vorbehalten werden.

schieden sein wird, sobald der Zahlenwert des Zustandsintegrals (10) verschieden ist. Dies ist der Fall zum Beispiel, wenn den Gitterbestandteilen verschiedene Hydratationsenergien zukommen: die Energiewerte ε_i^* sind dann für die stärker hydratisierten Ionen kleiner, und demzufolge auch der Zahlenwert von z kleiner, als für die Bestandteile mit geringerer Hydratationsenergie.

3. Wahre Adsorption und Austauschadsorption.

Unsere bisherigen Überlegungen gelten für die wahre Adsorption, das ist die bloße Anlagerung, ohne irgendwelche tieferen Wechselwirkungen mit dem Gitter. Der Austauschprozeß unterscheidet sich hiervon in erster Linie dadurch, daß der Wert des Zustandsintegrals (10) infolge der Wechselwirkung des an die Oberfläche aufprallenden Ions mit den Atomen und Molekülen der Wand sehr stark vergrößert wird. Denn für jedes anprallendes Ion, welches den entsprechenden Bestandteil von der Wand herausstößt, verhält sich die betreffende Stelle der Wand vom Standpunkt der Gl. (10) genau so, als ob der herausgestoßene Bestandteil von vornherein überhaupt nicht an der betreffenden Stelle der Wand vorhanden gewesen wäre. Die Vergrößerung des Zahlenwertes der rechten Seite von Gl. (10) kann also im Prinzip folgendermaßen berechnet werden.

Es sei w_k die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein aus der Lösung kommendes Ion den an der Stelle des Aufprallens sitzenden Wandbestandteil, dem das Energieminimum ε_k^* zukommen möge, herausstößt. Dann kommt zum Ausdruck der rechten Seite von Gl. (10) im Falle einer Austauschsorption noch die Integralsumme

$$\Phi_a = \sum_{k=1}^{n} w_k \cdot e^{-\frac{\varepsilon_k^*}{kT}} \cdot \int_{(\varepsilon_k^*)}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_k^* - \varepsilon}{kT}} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \quad (12)$$

hinzu.

Den Wahrscheinlichkeitsgrößen w_k kommt offenbar derselbe Charakter zu, wie dem Aktivierungsfaktor $e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}$ (ε_a = Aktivierungsenergie) in der gewöhnlichen Reaktionskinetik. Für einen Augenblick wollen wir diesen Faktor gleich 1 ansetzen, das heißt annehmen, daß jedes an die feste Wand aufprallendes Ion an der Stelle des Auftreffens je einen Austausch hervorruft. Das bedeutet soviel, daß die rechte Seite von Gl. (12) derart zu berechnen wäre, daß man der Reihe nach alle Wandbestandteile der betrachteten Art entfernt denkt, dann für die so leer gewordenen Stellen die Integrale berechnet und die Einzelresultate summiert.

Wenn den Wandbestandteilen aller Art dieselbe durchschnittliche Energie zukommt („symmetrischer" Fall), so kann diese Summe offenbar dem folgenden Ausdruck gleichgesetzt werden:

$$\sum_{k=1}^{n} e^{-\frac{\varepsilon_k^*}{kT}} \int_{(\varepsilon_k^*)}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_k^* - \varepsilon}{kT}} \cdot dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 = X \cdot \Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (13)$$

wo mit X die Zahl der Wandbestandteile der betrachteten Art bezeichnet wird. Wenn dagegen die Energie ungleichmäßig auf die verschiedenen Wandbestandteile verteilt ist („unsymmetrischer" Fall), dann wird der Durchschnittswert der Integralausdrücke und der Energiewerte ε_k^* auf der linken Seite von Gl. (13) kleiner oder größer sein, als Δv bzw. E. Dementsprechend müssen wir im allgemeinen die rechte Seite von Gl. (13) noch mit einem Symmetriefaktor $\varrho(c)$ multiplizieren, der im symmetrischen Fall den Wert 1, andernfalls einen größeren oder kleineren Wert haben kann. Das Argument c soll zum Ausdruck bringen, daß die Asymmetrie auch eine Funktion der Adsorptivkonzentration ist.

Nun wollen wir auch die Wahrscheinlichkeitsfaktoren w_k berücksichtigen, und zwar derart, daß wir ihre Auswirkung mit Hilfe eines durchschnittlichen Aktivierungsfaktor $e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}$ darstellen. Die Zustandsumme für die Austauschadsorption ergibt sich dann folgendermaßen:

$$\Phi_a = X \cdot \Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \varrho(c) \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}. \quad (14)$$

Die Summe der beiden Zustandsintegrale (nämlich das für die wahre Adsorption und dasjenige für die Austauschadsorption) läßt sich also wie folgt angeben:

$$\Phi + \Phi_a = \left(z + X \cdot \varrho(c) \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}\right) \cdot \Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Nach allem, was über die Zahl z oben gesagt wurde, hängt offensichtlich auch diese Zahl z von dem Symmetriecharakter des Gitters ab, und zwar genau so, wie die Zahl $X \cdot \varrho(c)$ der „austauschfähigen" Stellen der Wand. Auch z läßt sich also angeben als ein Produkt: $z = \zeta \cdot \varrho(c)$, wo unter ζ der Mittelwert der Zahl der Adsorptionsstellen für alle Wandbestandteile zu verstehen ist. Es gilt also die folgende Beziehung:

$$\Phi + \Phi_a = \left(\zeta + X \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}\right) \varrho(c) \cdot \Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (15)$$

Im folgenden wollen wir nun unsere Betrachtun-

[13]) I. M. Kolthoff und Mc Nevin, J. Amer. chem. Soc. **58**, 499 (1936). — Vgl. auch die Diskussionen zwischen I. M. Kolthoff und L. de Brouckère, Chem. Weekbl. **31**, 246 (1934); Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 270 (1936) usw.

gen zunächst auf solche Systeme beschränken, in denen die wahre Adsorption sehr klein ist im Verhältnis zur Austauschadsorption; die meisten kristallinen Körper in Berührung mit Elektrolytlösungen stellen solche Systeme dar. Ist das System außerdem ein „Selbstadsorptionssystem", dann läßt sich die Verteilung des radioaktiven Indikators zwischen der festen Wand und der Lösung nach unserer obigen Darlegung folgendermaßen ausdrücken, für den Grenzfall $c \to 0$:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{v} \cdot X \cdot \varrho(o) \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}} \cdot \Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \qquad (16)$$

oder, da $\Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{1}{C_0}$ = der reziproke Wert der Lösungskonzentration des festen Körpers ist, also

$$\frac{\Delta v \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{v} = \frac{1}{Y_0},$$

so ist schließlich:

$$\frac{x}{y} = \frac{X}{Y_0} \cdot \varrho(o) \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}. \qquad (17)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Paneth'schen Gl. (1) um den Symmetriefaktor und den Aktivierungsfaktor.

Die obigen Gedankengänge lassen sich ohne wesentliche Änderungen auch auf den Fall übertragen, wenn der radioaktive Indikator eine dem zu untersuchenden Kristall fremde Ionenart ist. Die Gl. (16) modifiziert sich dann nur in dem Sinne, daß darin anstatt der Lösungsenergie und des Phasenvolumens des reinen festen Körpers die Lösungsenergie E_m bzw. das Phasenvolumen Δv_m des in der Grenzphase gebildeten Mischkristalls zu setzen ist.

Beim Übergehen zu größeren Adsorptivkonzentrationen müssen wir aber zwischen den „Selbstadsorptionssystemen" und „Fremdadsorptionssystemen" unterscheiden. Dies ist deshalb nötig, weil in „Selbstadsorptionssystemen" die Lösungskonzentration sich infolge der Austauschprozesse nicht ändert. Dem Einfluß der Gesamtkonzentration auf die Austauschprozesse kann also einfach dadurch Rechnung getragen werden, daß das gesamte Phasenvolumen der Grenzschicht je auf eine größere oder kleinere Zahl von Lösungsionen verteilt werden muß, also das Phasenvolumen pro Einzelion umgekehrt proportional der Lösungskonzentration sein wird. Die Verteilungszahl (x/y) des radioaktiven Indikators kann also folgendermaßen mit der Gesamtmenge (Y) der gelösten Ionen der betrachteten Art in Zusammenhang gebracht werden:

$$\frac{x}{y} = \frac{X}{Y} \cdot \varrho(c) \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}. \qquad (18)$$

Bei „Fremdadsorptionssystemen" dagegen ändert sich die Konzentration der betrachteten (auszutauschenden) Ionen auch infolge der Adsorption selbst, und dieser Änderung kann mit Hilfe einer Überlegung Rechnung getragen werden, die schließlich zu einer Isothermengleichung von der Langmuir-Hückel'schen Form führt:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{y}{x} = \frac{1}{X^*} \cdot c + \frac{1}{X^*} \cdot \frac{e^{\frac{E_m}{kT}}}{\Delta v_m}. \qquad (19)$$

Darin bedeutet $X^* = X \cdot \varrho(c) \cdot e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}}$ die Zahl der „austauschfähigen" Stellen der Oberfläche[14]).

Es leuchtet ein, daß mit Hilfe von Gl. (19) die Größe $\frac{1}{\Delta v_m} \cdot e^{\frac{E_m}{kT}}$ aus experimentellen Daten – z. B. auf graphischem Wege — gefunden werden kann, indem man die Verteilungszahlen y/x des radioaktiven Indikators als Funktion von c darstellt und die aus der Ordinatenachse abgeschnittene Strecke durch die Neigungstangente der Isotherme dividiert. Die experimentelle Prüfung der Temperaturabhängigkeit dieser Größe

$$\frac{1}{\Delta v_m} \cdot e^{\frac{E_m}{kT}}$$

— die ja nichts anderes als die Löslichkeit des in der Grenzphase gebildeten Mischkristalls darstellt — läßt auch E_m und Δv_m einzeln bestimmen.

B. Experimentelles.

1. Die Trennung der Oberflächeneffekte von den Einlagerungen in die Masse des Gitters.

Wenn die Oberflächengröße (ausgedrückt durch die Zahl X der Wandbestandteile) auf

[14]) Die Gl. 19 wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit (Kolloid-Z. **91**, 37, 1940) für den speziellen Fall, wenn $\varrho(c) = 1$ und $\varepsilon_a = 0$ abgeleitet und „Pseudoisothermengleichung" genannt. Leider ist diese Gleichung loc. cit. auch auf Selbstadsorptionssysteme übertragen, indem der gedankliche Fehler unterlaufen ist, daß die Gegenwart der infolge des Lösungsgleichgewichtes vorhandenen Ionen — die im Falle einer Austauschadsorption in Selbstadsorptionssystemen mitgerechnet werden muß — versehentlich außer acht gelassen wurde. Die Gl. 9 (loc. cit.) ist also für Selbstadsorptionssysteme nur gültig, wenn die Löslichkeit des Gitters vernachlässigbar klein ist im Verhältnis zur Menge der übrigen („überschüssigen") Ionen. Daß trotzdem experimentell eine recht gute Übereinstimmung gefunden wurde, erklärt sich dadurch, daß in den untersuchten Systemen die Gesamtkonzentration näherungsweise gleich war der in Gl. 9 (loc. cit.) vorkommenden Summe $c^* + C_0$.

Grund von Gl. (17), (18) oder (19) bestimmt werden soll, so gilt es zunächst den Verteilungskoeffizienten x/y des radioaktiven Indikators zwischen Oberfläche und Lösung experimentell festzustellen. Dies ist manchmal deshalb nicht ganz einfach, weil der radioaktive Indikator allmählich auch in die Masse des festen Körpers eingelagert wird, und zwar mit einer um so größeren Geschwindigkeit, je größer die Umkristallisationsgeschwindigkeit des festen Körpers ist. Im allgemeinen nimmt also der Verteilungskoeffizient x/y mit der Zeit zu, oft sogar viele Stunden lang, ohne daß man irgendein Zeichen des wahren Gleichgewichtes beobachten könnte. In dieser zeitlichen Adsorptionszunahme offenbart sich die Geschwindigkeit der eigentlichen Austauschprozesse zusammen mit derjenigen der Umkristallisation; diese beiden Teilprozesse überlagern sich und es bedarf besonderer Kriterien, um sie gegeneinander abgrenzen zu können.

Einige solcher Kriterien konnten bei Untersuchungen über die kinetischen Gesetzmäßigkeiten der Grenzflächenprozesse festgestellt werden; sie lauten etwa folgendermaßen[15]):

a) Wenn der Wert des adsorbierten Bruchteils x des radioaktiven Indikators als eine Summe von exponentiellen Zeitfunktionen ausgedrückt wird:

$$a = -A_1 \cdot e^{-a_1 t} \ldots\ldots - A_n \cdot e^{-a_n t} + A_{n+1},$$

so ist

$$x_0 = -A_1 - \ldots\ldots - A_n + A_{n+1} = 0,$$

wenn in dieser Summe auch die Prozesse der Austauschadsorption selbst mit inbegriffen sind. Wenn aber in der obigen Summe nur noch die Umkristallisationseffekte (das ist die Einlagerung des radioaktiven Indikators in die Masse des Adsorbens) zum Ausdruck gelangen, so ist

$$-A_1 - \ldots\ldots - A_n + A_{n+1} \neq 0.$$

b) Bei der größenordnungsmäßigen Kenntnis der zu messenden Oberfläche kann man eine orientierende Durchschlagsrechnung darüber anstellen, wie groß ungefähr die Geschwindigkeit der Austauschprozesse selbst zu erwarten ist. Die erwähnte Geschwindigkeit ist nämlich größenordnungsmäßig[16])

$$\approx F \cdot D/\delta \cdot 1/v + C \cdot F/X \cdot D/\delta,$$

wo δ die Dicke der an die feste Wand adhärierenden Nernst'schen Flüssigkeitsschicht und D die Diffusionsgeschwindigkeit in dieser Schicht bedeutet. Mit Hilfe dieser Formel läßt sich z. B. berechnen, daß mit 1 g künstlich hergestellten Bleisulfates, welches ca. 10^3 cm² Oberfläche besitzt, bei 20° C Temperatur, in einem Volumen $v = 50$ ccm, bei lebhaftem Schütteln eine Geschwindigkeit von etwa 500 Stunden^{-1} zu erwarten wäre. Es ist dies eine so große Geschwindigkeit, die sich experimentell überhaupt nicht mehr beobachten läßt.

Nun sind in Fig. 1 die Resultate einiger Versuche über die zeitliche Adsorptionszunahme von ThB (Blei) an Bleisulfat dargestellt[17]); das Bleisulfat hatte eine Gesamtoberfläche von ca. 6000 cm². Nach dem eben Gesagten läßt sich also folgern, daß die tatsächlich beobachtete zeitliche Zunahme von x bei diesen Versuchen ausschließlich von den Umkristallisationseffekten herrührte, daß also der richtige Wert der Austauschadsorption einfach derart hergeleitet werden konnte, daß man die Kurven auf die Zeit Null extrapolierte.

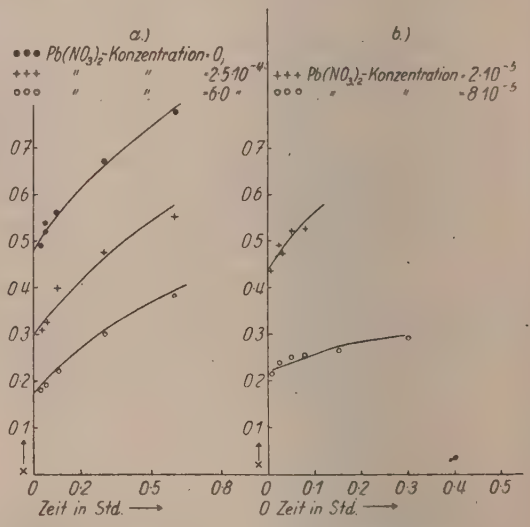


Fig. 1. Extrapolierung der Austauschadsorption von ThB an Bleisulfat: a) aus wässeriger Lösung, b) aus alkoholischer Lösung.

c) Aus der Geschwindigkeit der Einlagerung des radioaktiven Indikators in die Masse des Adsorbens läßt sich das Maß der wahren Adsorption berechnen. Umgekehrt kann man also aus den Zahlenwerten der wahren Adsorption (wenn diese sich experimentell bestimmen lassen) die Einlagerungsgeschwindigkeit herleiten und mit dieser die Geschwindigkeit der zeitlichen Zunahme von x vergleichen. Ein solcher Vergleich kann oft darüber entscheiden, welche Teile des

[15]) L. Imre, Trans. Faraday Soc. **35**, 753 (1939).

[16]) Ohne Berücksichtigung der Aktivierungsenergie.

[17]) Versuche von J. Kerékgyárto, Diss. (Kolozsvár 1942).

gesamten Oberflächenprozesses als die eigentliche Austauschadsorption und welche Teile als Einlagerung (in die Masse des Adsorbens) anzusehen sind.

d) Die Geschwindigkeit der eigentlichen Austauschadsorption hängt meistens in einem höheren Grade von der Oberflächengröße ab als die Geschwindigkeit der Einlagerung. Auch dieser Unterschied läßt manchmal die eigentlichen Austauschadsorptionswerte recht sicher aus dem Gesamtergebnis der Oberflächenprozesse absondern, indem man die Oberflächengröße (also die Menge des Adsorbens) variiert und die damit zusammenhängenden Änderungen der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten in Rechnung setzt.

Die weiter unten folgenden Figuren sind unter Berücksichtigung dieser Kriterien konstruiert worden[18]).

2. Die Temperaturabhängigkeit der Austauschadsorption.

In Übereinstimmung mit I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum[19]) wurde auch bei den hier dargestellten Versuchen gefunden, daß die mit Hilfe der Gl. (1) aus der Verteilung von ThB zwischen Bleisulfat und gesättigter wässeriger Bleisulfatlösung hergeleitete Oberflächengröße mit der mikroskopisch bestimmten Oberfläche ziemlich gut übereinstimmt. Als Zahlenwert von X pro 1 g Adsorbens ergab sich z. B. bei 20° C Temperatur für das eine $PbSO_4$-Präparat: radiochemisch nach Gl. (1): $X = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ g Mol, mikroskopisch $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ g Mol. Dagegen lieferte die Paneth'sche Methode [Gl. (1)] in einem 22,7proz. Alkohol-Wassergemisch bei 20° C Temperatur für dasselbe Bleisulfat den viel niedrigeren Wert $X = 0{,}52 \cdot 10^{-6}$ g Mol.

Nach unseren obigen Darlegungen ist dies wohl so zu deuten, daß die Austauschadsorption in dem Alkohol-Wassergemisch mit einer, von Null merklich verschiedenen Aktivierungsenergie verknüpft ist. Kennt man diese Aktivierungsenergie, so läßt nach Gl. (17) sich die wirkliche Oberflächengröße berechnen, wenn wir annehmen, daß für Bleisulfat $\varrho(o)=1$ ist[20]). Dann ist nämlich nach Gl. (17):

$$\log (x/y \cdot Y_0) = 0{,}4343/k \cdot \varepsilon_a \cdot 1/T + \log X. \quad (20)$$

Aus dem Temperaturgang von $\log (x/y \cdot Y_0)$ läßt sich also der Wert von ε_a und damit auch von X herleiten.

Diesbezügliche Versuche haben folgende Resultate geliefert. (Je 1,5 g $PbSO_4$ in 50 ccm 22,73proz. Wasser-Alkoholgemisch, mit ThB geschüttelt.)

Bei
0°C Temperatur $x/y = 1{,}88$, $Y_0 = 3{,}78 \cdot 10^{-7}$ g Mol;
20°C Temperatur $x/y = 1{,}252$, $Y_0 = 6{,}35 \cdot 10^{-7}$ g Mol;
30°C Temperatur $x/y = 1{,}062$, $Y_0 = 8{,}00 \cdot 10^{-7}$ g Mol.

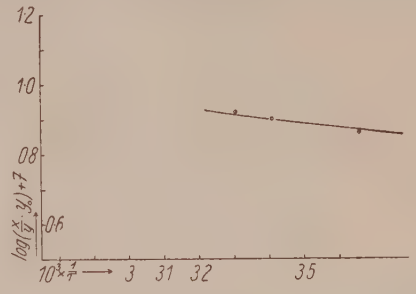


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Austauschadsorption von ThB an Bleisulfat aus alkoholischer Lösung

Diese Daten sind in Fig. 2 im Sinne der Gl. (20) dargestellt. Wie ersichtlich ist, lassen sich die Verteilungszahlen ziemlich gut in eine lineare Funktion von $1/T$ einordnen; aus der Neigungstangente der Geraden ergibt sich: $\varepsilon_a = -965$ g kal. pro Mol und $X = 4 \cdot 10^{-6}$ Mol pro 1,5 g Adsorbens, das ist $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ g Mol pro 1 g Adsorbens. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie der mikroskopisch gefundene. Ob nun der Unterschied daher rührt, daß die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie mit großen Fehlermöglichkeiten behaftet ist, oder ob die Oberfläche eines solchen hochdispersen Pulvers auch tatsächlich bedeutend größer ist als die mit Hilfe des Mikroskops gefundene scheinbare Oberfläche, läßt sich erst auf Grund weiterer, auf die Aktivierungsenergie der Austauschadsorption bezüglicher Untersuchungen entscheiden.

3. Konzentrationsabhängigkeit der wahren und der Austauschadsorption.

In früheren Arbeiten des Verfassers wurden schon Andeutungen dafür gefunden, daß bei der Adsorption von Bleinitrat an Bleichromat sowohl die Adsorptionsenergie wie auch die Zahl der Adsorptionsstellen sich mit der Adsorptivkonzentration ändert. Eine eingehendere Untersuchung dieses Systems schien also geboten, um so mehr, als hier auch das Studium der Austausch-

[18]) Bezüglich der Arbeitsweise vgl. die früheren Arbeiten des Verfassers.

[19]) J. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2656 (1933).

[20]) Für diese Annahme haben wir vorläufig keine andere Berechtigung als die Tatsache, daß an der Oberfläche eines sorgfältig gereinigten Bleisulfates praktisch keine elektrische Doppelschicht vorhanden ist. Näheres hierüber soll in unserer nächsten Mitteilung veröffentlicht werden.

adsorption mit Hilfe des bleiisotopen ThB möglich war, und so konnte man die Frage prüfen, ob die im Abschnitt A theoretisch hergeleitete Parallelität zwischen der wahren Adsorption und der Austauschadsorption vorhanden ist.

Die in Fig. 3 dargestellten Resultate mögen einen solchen Vergleich veranschaulichen; die Daten über die wahre Adsorption sind dabei im Sinne von Gl. (3), diejenigen über die Austauschadsorption aber — in verändertem Maßstab — im Sinne von Gl. (18) angeführt. Der gleiche Gang der beiden Arten von Adsorption ist unverkennbar. Es läßt sich feststellen, daß die Zahl z der Adsorptionsstellen (für die wahre Adsorption) und die Zahl der „austauschfähigen" Stellen derselben Oberfläche in gleichem Maße mit zunehmender Adsorptivkonzentration zunehmen, daß also zwischen beiden durchweg eine einfache Proportionalität besteht.

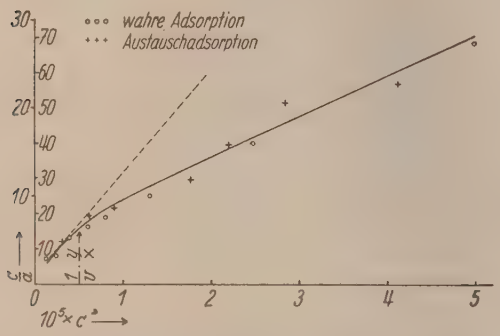


Fig. 3. Symbasie der Austauschadsorption und wahren Adsorption von Pb^{++}-Ionen an Bleichromat.

Die verhältnismäßig starke Abweichung der Isothermen von dem geradlinigen Verlauf ließ weiterhin den Gedanken aufkommen, daß auch das Bleichromat, in Berührung mit seiner gesättigten wässerigen Lösung ein „unsymmetrisches" System darstellen dürfte. In der Tat haben Versuche über die Adsorption von Pb^{++}-Ionen einerseits und CrO_4^{--}-Ionen andererseits das Resultat geliefert, daß den beiden Ionenarten verschiedene Adsorbierbarkeiten zukommen. An Hand der Fig. 4 können aus den Adsorptionsdaten folgende Zahlenwerte für die Zahl der Adsorptionsstellen (bei geringen Adsorptivkonzentrationen) hergeleitet werden[21]):

z für die Adsorption von:
Pb^{++} an 1 g $PbCrO_4 = 2{,}23 \cdot 10^{-7}$ g Mol;
CrO_4^{--} an 1 g $PbCrO_4 = 5{,}90 \cdot 10^{-7}$ g Mol.

[21]) Versuche von L. Gyárfás, der über die experimentellen Einzelheiten in seiner Dissertation berichten wird.

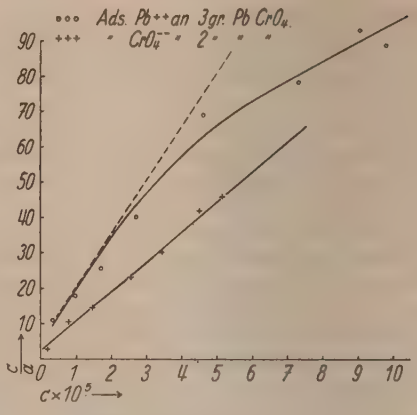


Fig. 4. Adsorption von Bleinitrat und Kaliumchromat an Bleichromat.

Nach unseren obigen Darlegungen wäre dasselbe Verhältnis zu erwarten auch für die austauschfähigen Stellen, das heißt die Austauschadsorption von Pb^{++}-Ionen (ThB) würde eine 2,23/5,9mal zu kleine Oberfläche indizieren im Verhältnis zum CrO_4^{--}-Ion. Der Mittelwert beider Zahlen ist 4,06; der Symmetriefaktor hat also für die Austauschadsorption von Pb^{++} bei der Adsorptivkonzentration Null den Zahlenwert: $\varrho(o) = 2{,}23/4{,}06 = 0{,}55$. Selbst, wenn $\varepsilon_a = 0$ wäre, sollte man also mit Hilfe einer ThB-Indikation unter Zugrundelegung der Paneth'schen Gl. (1) eine 0,55mal zu kleine Oberfläche des $PbCrO_4$-Pulvers erwarten.

In Wirklichkeit wurden noch größere Abweichungen gefunden. Aus Zahlenwerten der Fig. 3 wurde z. B. für die spezifische Oberfläche eines der Präparate der Wert $X = 1{,}658 \cdot 10^{-6}$ g Mol unter Zugrundelegung der Paneth'schen Gl. (1) hergeleitet, während mikroskopisch der Wert $5{,}98 \cdot 10^{-6}$ g Mol gefunden wurde. Im Sinne unserer Gl. (17) sollte man unter Berücksichtigung der Asymmetrie und unter der Annahme $\varepsilon_a = 0$ eine spezifische Oberfläche $1{,}658/0{,}55 \cdot 10^{-6} = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ g Mol erwarten. Die noch vorhandene Abweichung ist wohl auch hier dadurch zu erklären, daß der Austausch auch in diesem System mit einer Aktivierungsenergie $\varepsilon_a < 0$ verknüpft ist.

Allgemeine Angaben darüber, wie groß die Aktivierungsenergien solcher Austauschprozesse sein können, sollen aus weiteren Versuchen hergeleitet werden. Auch scheint nach hier im Gang befindlichen Untersuchungen möglich, den Zahlenwert des Symmetriefaktors $\varrho(c)$ unabhängig von Adsorptionsversuchen zu bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Nach allgemeingültigen Methoden der statistischen Mechanik wurden Vorstellungen entwickelt über die Adsorptionsprozesse an festflüssigen Phasengrenzen, wobei insbesondere auf einen strengen Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenergie und Lösungsenergie der Adsorptionsverbindung hingewiesen werden konnte. Aus einem solchen Zusammenhang folgte weiter auch die statistische Bedeutung des Adsorptionsvolumens sowie der Zahl der Adsorptionsstellen bzw. der „austauschfähigen" Stellen.

2. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Paneth'sche Gleichung für die Austauschadsorption nur eine beschränkte Gültigkeit hat. Eine allgemeine Gültigkeit erlangt diese Gleichung auf Grund der unter 1. angedeuteten statistischen Betrachtungen, wenn man darin einen von der Natur des Systems abhängigen Symmetriefaktor und Aktivierungsfaktor einführt.

3. Es wurden experimentelle Resultate angeführt, die auf Grund der Paneth'schen Gleichung nicht erklärt werden können, mit der erweiterten Verteilungsgleichung aber in Einklang stehen.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia, Bulgarien.

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, VIII.

Schmelzen und Kristallisieren vom Standpunkt der Theorie der Verwachsungskonglomerate bei den Realkristallsystemen.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien). (Eingegangen am 6. März 1942)

Die frischen, schnell dargestellten und die alten, langsam gebildeten Kristallsysteme einer Substanz müssen dank ihres verschiedenen Energiegehalts bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht mit ihrer flüssigen Phase stehen.

Ich habe mehr als 30 Versuche mit Benzol (für kryoskopische Zwecke) und mit Essigsäure, fraktioniert durch eine 1 m lange und 2,5 cm breite Kolonne, die mit Stücken von Glasröhren gefüllt war, ausgeführt, um einen solchen Unterschied zu entdecken, indem verschiedene Mengen — 1 bis 20 g — von beiden Verbindungen verschieden schnell — einmal durch Kältemischungen in der Dauer von wenigen Sekunden, andermal langsam, bis zu einer Dauer von 24 Stunden — erstarrten und dann an den so entstandenen Kristallsystemen den Gang der Erhitzungskurve bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten von 0,1 bis zu 0,001° pro Minute aufgenommen. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement von Pt·PtRh mit 0,1 mm Drahtdurchmesser und mit einem Millivoltmeter von Siemens, dessen Meßbereich ein Millivolt beträgt, gemessen.

Beim Vergleich des Ganges der Erhitzungskurve entsprechender Paare von Kristallsystemen konnte aber kein sicherer Unterschied zwischen ihnen festgestellt werden, wenigstens nicht innerhalb der Genauigkeit von 0,1°, mit welcher die Temperatur von mir gemessen wurde.

Ich muß dabei erwähnen, daß die für die Versuche gebrauchte Essigsäure noch Spuren von Wasser enthielt, auf das man aus dem Verhalten beim Schmelzen schließen kann.

Das Fehlen eines Unterschiedes zwischen der Schmelztemperatur der frischen und der alten Kristallsysteme könnte auf folgende Weise erklärt werden.

Um das Gleichgewicht zwischen der Kristall- und flüssigen Phase feststellen zu können, muß man sehr langsam erhitzen, also muß das ganze System sehr lange Zeit nahe unter der Schmelztemperatur stehen. In diesem Temperaturgebiet erfolgt bekanntlich die innere Diffusion und das Altern der frischen Kristallsysteme am schnellsten.

Nun erhebt sich dabei folgende Frage.

Von der klassischen Annahme idealgebauter Kristallgitter ausgehend findet bei Erhöhung der Temperatur eine Vergrößerung der mittleren Amplituden der Wärmebewegung der Moleküle (Atome) des Kristallgitters statt und im Zusammenhang damit steigt die innere Diffusion, der Platzwechsel usw. der Gitterbausteine. Beim Annähern an die Schmelztemperatur — insbesondere 50—100° darunter — beginnt das Kristallgitter zu erweichen, da dann bereits eine genügend große Anzahl von Kristallgitterbausteinen ihre Plätze zu wechseln beginnen.

Falls diese Erklärung der Erweichung der Kristallsysteme richtig wäre, so müßte der Schmelz- bzw. der Auskristallisiervorgang nicht sprungweise, sondern allmählich, wie z. B. bei den Gläsern oder den Gelen, verlaufen, selbstverständlich bei einem entsprechend anderen Gang der Kurve: Temperatur—innere Diffusion.

Warum verlaufen nun trotzdem die Prozesse des Schmelzens und des Auskristallisierens sprungweise?

Nach meiner Vorstellung vom Bau der Realkristallsysteme bestehen dieselben, wenn auch nur bedingt begrenzt, aus zwei Arten von Bestandteilen[1]): einerseits die inneren Bestandteile der Elementarkriställchen mit typischem Kristallgitter und die oberflächlich liegenden — die festen Bindungen, Ecken, Kanten und die Oberflächen —, die ganz allgemein keinen typischen Kristallbau besitzen und in Grenzfällen völlig amorph bzw. glasartig gebaut sind.

Bei der Temperaturerhöhung findet zweifellos eine Vergrößerung der Amplituden der ihre Wärmebewegung ausführenden Kristallgitterbausteine statt, aber diese Vergrößerung und ihr Einfluß auf die innere Diffusion, den Platzwechsel usw., ist im Vergleich mit dem der weiteren und tieferen Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Kristallsystems sehr gering.

Andererseits konnte ich feststellen, daß die Gleichgewichtsdimensionen der freien und der verwachsenen Elementärkriställchen verschieden sind[2]). Das Gleichgewicht liegt bei den verwachsenen Elementarkriställchen bei einer ca. 10mal größeren Kantenlänge — bei 1—2 μ — als die Gleichgewichtsdimensionen der freien Kriställchen mit etwa 0,1 μ.

Bei Erhöhung der Temperatur findet dann eine immer stärkere und tiefere Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile — insbesondere der festen Bindungen — statt und bei genügend hoher Temperatur erweicht das ganze Kristallsystem, Verwachsungskonglomerat meßbar. Bei einer bestimmten noch höheren Temperatur erweichen die oberflächlich liegenden Bestandteile so weit, daß das Bestreben nach dem Gleichgewicht der freien Elementarkriställchen das Bestreben nach dem Gleichgewicht der verwachsenen Elementarkriställchen erreicht, und bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur dann dasselbe übersteigt. Die Elementarkriställchen des Verwachsungskonglomerats beginnen in diesem Moment sich als frei zu verhalten, und das Gleichgewicht des ganzen Systems verschiebt sich entsprechend der Wärmeaufnahme nach der Seite der freien Elementärkriställchen zu. Da die Masse der freien Elementarkriställchen, die im Gleichgewicht mit der erweichten, geschmolzenen Masse steht, ca. 1000mal kleiner als die Masse der verwachsenen als solchen ist, findet dabei eine spontane, stärkere Dispergierung der erweichten Masse statt — das ist der Prozeß des echten Schmelzens, der in der geschilderten Weise blöckchenweise verläuft.

Der Vorgang des Schmelzens erweist sich also als ein Punkt bzw. Gebiet der allgemeinen und ununterbrochenen Erweichung der Realkristallsysteme, der dank des Umschlags von einem Gleichgewicht zum anderen auch einen sprungweisen Charakter erhält.

Es gibt experimentelle Angaben von P. Olthmer[3]) und von einigen amerikanischen Forschern[4]), die tatsächlich zeigen, daß der Vorgang des Schmelzens den Charakter einer Peptisation besitzt, und daß oberhalb der Schmelztemperatur in der flüssigen Phase Kristallgebilde, die für ein gegebenes Kristallsystem charakteristisch sind, nachweisbar werden.

Der Vorgang des Kristallisierens verläuft auch sprunghaft, da sich auf der Oberfläche des bereits formierten Verwachsungskonglomerats Kristallkeime bilden, die sprunghaft bis zu den Dimensionen der verwachsenen Elementarkriställchen anwachsen.

Die Tatsache, daß alle festen Systeme — Metalle und Metalloide, organische und anorganische Verbindungen —, die sowohl wenig, als auch bis zu „erweichten Kristallen" erweichten Kristallsysteme sprunghaft schmelzen und auskristallisieren, stellt vom Standpunkt der soeben angestellten Betrachtung aus einen neuen Beweis dar, daß alle diese Systeme ganz allgemein in ein und derselben Weise, nämlich dispers, gebaut sind, und daß dieser Bau thermodynamische Grundlagen hat.

Das ist der neunte von mir gefundene Beweis der allgemeinsten Grundlagen meiner Theorie.

Da zur Entstehung eines neuen freien Elementarkriställchens bzw. Kristallkeims eine Übersättigung und zur Loslösung von freien Elementarkriställchen aus dem verwachsenen Kom-

[1]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **37**, 203 (1932); **51**, 127 (1940); Kolloid-Z. **88**, 161 (1939).

[2]) D. Balarew, Kolloid-Z. **97**, 300 (1941). In dieser Arbeit, Seite 300, zweite Kolonne, 19. Reihe von unten ist ein Druckfehler unkorrigiert geblieben: 1 μ muß 0,1 μ heißen.

[3]) P. Olthmer, Z. anorg. u. allg. Chem. **91**, 209 (1915).

[4]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Leipzig und Dresden), 170.

plex eine Untersättigung notwendig ist, so muß unter bestimmten Bedingungen die Schmelztemperatur verschieden von der Kristallisationstemperatur sein, analog, daß die obere und die untere Löslichkeit unter bestimmten Bedingungen verschieden sind[5]).

Manche Forscher erklären die Steigerung der inneren Diffusion in einem Kristallsystem dadurch, daß dank der Temperatursteigerung eine Vergrößerung der Konzentration der thermodynamisch bestimmten Fehlerbaustellen erfolgt. Zu dieser Erklärung möchte ich kurz folgendes sagen.

Fehler bedeuten Abweichung vom Gleichgewicht. Beim Ausgehen von einem ideal gebauten Kristallgitter kann man über thermodynamisch bestimmte Fehlerbaustellen nur sprechen, falls diese Stellen dimensionsmäßig größer als die ultramikroskopischen Ordnungen sind. Bei einer schnellen Abkühlung der höher erhitzten Kristallsysteme könnte man diese Fehler fixieren und dann sogar mikroskopisch sehen. Experimentell sind aber solche Fehler bis jetzt nicht beobachtet worden. Denn es können bei Temperaturerhöhung keine neuen mikroskopisch sichtbaren Entfernungen aus dem Gleichgewichtszustand entstehen, sondern es müssen sich in der Tat umgekehrt die bereits auf irgendeine Weise entstandenen ausgleichen. Denn wie könnten bei Erhöhung der Temperatur anstatt einer schnellen Annäherung an den Gleichgewichtszustand, die man unbedingt erwarten muß, neue Entfernungen von dem Gleichgewicht des Makrokristallsystems stattfinden?

In meinem Buch und meinen Arbeiten zeige ich die thermodynamischen Grundlagen meiner Theorie des dispersen Baus der Kristallsysteme. Auf Grund der von mir gefundenen Beziehungen stellen alle Realkristallsysteme — Verwachsungskonglomerate — etwas Ganzes für sich dar und zeigen also das Verhalten eines Makrosystems. Die freien Solteilchen, die beim dauernden Auswaschen der anisotropen $BaSO_4$-Prismen entstanden sind, sind mikroskopisch sichtbar. Die noch nicht losgelösten Elementarkriställchen eines Verwachsungskonglomerats sind dabei noch größer.

[5]) D. Balarew, Kolloid-Z. 98, 43 (1942).

Aber wenn auch die letzte Annahme theoretisch möglich wäre, so könnte man durch sie den sprungweisen Vorgang des Schmelzens und des Kristallisierens doch nicht erklären. Bei Erhöhung der Temperatur wird dabei die Konzentration der Fehlerbaustellen ununterbrochen steigen und der Prozeß des Schmelzens müßte also allmählich verlaufen.

Die Tatsachen, die manche Forscher zu der Annahme der Existenz von thermodynamisch bestimmten Fehlerbaustellen geführt haben, führen andere Forscher sogar zu der Annahme, daß ein Gleichgewicht zwischen den Baufehlern und dem Kristallgitter des entsprechenden Systems besteht. Diese Annahme ist streng genommen theoretisch unmöglich. Denn wie könnten Abweichungen vom Gleichgewicht, ohne sich zu korrigieren, sich zu einem Gleichgewicht mit dem Kristallgitter fixieren?

Bis zu den beiden theoretischen Unmöglichkeiten ist man gekommen, da man beim Ausgehen von einem ideal gebauten, existenzfähigen und im Gleichgewicht mit seiner Umgebung stehenden Kristallgitter das Verhalten der zweifellos dispers gebauten Realkristallsysteme sich zu erklären bemüht. Alle die in Frage kommenden Verhalten sind vom Standpunkte meiner Theorie aus aber ganz einfach erklärbar.

Zusammenfassung.

Oberhalb der absoluten Nullpunktstempera tur existieren in jedem Realkristallsystem — Verwachsungskonglomerat — oberflächlich liegende Bestandteile ohne typischen Kristallbau, die von einer bestimmten höheren Temperatur an meßbar erweichen.

Der Prozeß der Erweichung der Realkristallsysteme verläuft stetig ohne Sprung, auch beim Schmelzen bzw. Auskristallisieren.

Der Vorgang des Schmelzens und Auskristallisierens verläuft sprunghaft zufolge der Verschiedenheit der Gleichgewichtsdimensionen der freien und der verwachsenen Elementarkriställchen.

Der Vorgang des Schmelzens besitzt den Charakter einer Peptisation der Elementarkriställchen des schmelzenden Verwachsungskonglomerats, der Vorgang des Auskristallisierens den Charakter einer Koagulation der unter vorhandenen Bedingungen entstehenden Kristallkeime.

Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierter Lösung, V.*)

Von R. Houwink und K. H. Klaassens (bzw. Wassenaar und Eindhoven, Holland).

(Eingegangen am 7. März 1942)

§ 1. Einführung.

Diese Arbeit stellt eine Ergänzung zu den unter (1, 2, 3 und 4) erwähnten Studien dar. Darin wurden 3 Formeln entwickelt und belegt, die die Abhängigkeit der Viskosität in Lösung von der Konzentration über ein ausgedehntes Konzentrationsgebiet beschreiben. Dazu ist dann noch in letzter Zeit eine vierte Formel von Eilers (5) hinzugekommen, welche zwar für bestimmte Stoffe über das ganze Konzentrationsbereich bis zu der dichtesten Packung gilt, aber welche noch nicht für stark verschiedene Stoffe geprüft wurde. Wir kommen auf diese Eilers-Formel unter § 4 zurück. Jetzt betrachten wir zunächst die drei erstgenannten Formeln.

Bredée und de Booys (1)

$$\left.\begin{aligned} \eta_r &= \left(1+\frac{2{,}5\,V_0}{6}\,C_v\right)^6 \quad \text{a} \\ V_0 C_v &= V_0' C_v (1+V_0' C_v)^{a-1} \quad \text{b} \end{aligned}\right\} [1]$$

Bredée und de Booys (2)

$$\left.\begin{aligned} \log \eta_r &= K' C_v \quad \text{a} \\ K C_v &= K' C_v (1+C_v+0{,}1\,K' C_v)^{A-1} \quad \text{b} \end{aligned}\right\} [2]$$

Houwink und Klaassens (3)

$$\log \eta_r = K C_v^{\,a}, \qquad [3]$$

wobei unter der Grenzkonzentration $a = a_1$ und $K = K_1$ und über der Grenzkonzentration $a = a_2$ und $K = K_2$.

Hier bedeuten: η_r die relative Viskosität, C_v die trockene Volumkonzentration der dispergierten Substanz in cm³ pro cm³ Lösung; V_0 die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung, wobei V_0 aussagt, wieviel größer (infolge Solvatation, lockerer Packung und dergleichen) die Teilchen in der Lösung erscheinen, als sie ursprünglich waren; K eine der Voluminosität proportionale Konstante ($K = 2{,}3/2{,}5\ V_0$); a und A die sog. viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktoren, K', K, K_1, K_2, a, a_1 und a_2 Konstanten.

*) Mitteilung V und VI dieser Reihe wurden unabhängig voneinander von Houwink und Klaassens bzw. von Bredée und de Booys verfaßt. Nach der Fertigstellung der Manuskripte wurden diese von den Autoren gemeinsam kritisiert und nötigenfalls revidiert, wodurch eine Aufklärung der Begriffe und eine Vereinheitlichung der Anschauungen erreicht wurde. Die genannten Autoren bleiben aber gesondert für den Inhalt ihrer Veröffentlichungen verantwortlich.

In ihrer letzten Arbeit (4) haben Bredée und de Booys für die Gültigkeit der Formeln [1] und [2] weitere Belege aus der Literatur herbeigeführt, aber dabei leider versehen, auch die Formel [3] näher zu prüfen.

Es ist die Absicht dieses Beitrags, um an den von Bredée und de Booys benutzten und auch noch an weiteren Beispielen nachzuweisen, daß die Formel [3] dafür ebensogut gilt. Außerdem wird versucht, die strukturelle und die hydrodynamische Bedeutung der Konstanten weiter zu durchforschen.

§ 2. Die frühere Auswertung der Formel (3).

Es wurde in der unter (3) zitierten Arbeit gezeigt, daß die Formel [3] eine Vereinfachung einer viel komplizierteren Formel darstellt (6), die in zwei Teile getrennt werden kann, welche bzw. unter und über der sog. Grenzkonzentration C_{vg} gelten. Ein vereinfachender Umstand ist, daß erfahrungsgemäß $a_1 = 1$ wird (7), so daß unter der Grenzkonzentration die bekannte Arrhenius-Formel (8) herauskommt, während die Formel [3] über der Grenzkonzentration in eine schon von Papkov (9) vorgeschlagene übergeht. Die Lage ist daher:

unter der Grenzkonzentration (Arrhenius):

$$\log \eta_r = K_1 C_v \qquad [3a]$$

über der Grenzkonzentration (Papkov):

$$\log \eta_r = K_2 C_v^{a_2} \qquad [3b]$$

Die Konstanten in diesen Formeln haben auf Grund einer mathematisch-physikalischen Prüfung (3) besondere Bedeutung erlangt. K_1 hat dieselbe physikalische Bedeutung wie die Voluminosität V_0 von Bredée und de Booys, weil $K_1 = \frac{2{,}5}{2{,}3} V_0$. K_2 ist eine Konstante, deren Bedeutung noch nicht ganz klar ist. a_2 hat sich als sehr wichtig gezeigt. Für bestimmte Stoffe, und zwar für solche, bei welchen wir kugelige Teilchen annahmen, war $a_2 = 1{,}18$. Für Stoffe, bei welchen wir längliche Teilchen voraussetzten, wurde $a_2 < 1{,}18$ gefunden, und zwar um so kleiner, je länger die Teilchen gedacht wurden. Es wurde hieraus die damals schon wichtige Schlußfolgerung gezogen, daß in konzentrierter Lösung lange Teilchen relativ weniger viskosi-

tätserhöhend wirken als kürzere und besonders als runde, was gerade im Gegensatz zu den Erfahrungen in verdünnter Lösung stand und was durch eine abnehmende Energiedissipation (siehe unten) beim Längerwerden erklärt wurde.

Es wurde weiter die Voluminosität V_0 von Bredée und de Booys in zwei Faktoren zerlegt und je nachdem die Grenzkonzentration nicht oder wohl überschritten ist, wurde geschrieben: unter der Grenzkonzentration:

$$\left(\frac{d\eta r}{dC_v}\right)_{C_v \to 0} = DVow = 2{,}5\ V_0 \qquad [4]$$

über der Grenzkonzentration:

$$\frac{d\eta r}{dC_v} = D^+Vow^+. \qquad [5]$$

Es bedeutet dabei *Vow* (über der Grenzkonzentration als *Vow*$^+$ geschrieben) die wirkliche Voluminosität, welche angibt, wieviel mal das dispergierte Teilchen sein ursprüngliches Volum durch lockere Zusammenpackung, Solvatation usw. beansprucht. D ist der Dissipationsfaktor, d. i. eine Konstante, die angibt, wieviel Energie beim Strömen in Wärme verwandelt wird. Für die idealen runden, starren, kugeligen Teilchen, die in der Einstein'schen Rechnung vorausgesetzt werden (1), ist $D = 2{,}5$ bei unendlicher Verdünnung. Wenn in verdünnter Lösung $D > 2{,}5$ gefunden wird, kann die Abweichung der Kugelform oder das Nicht-starrsein dafür verantwortlich gemacht werden.

Es ist möglich, in gewissen Fällen Aussagen über *Vow* und D zu machen.

Vow kann kleine Werte haben (Schwefelsole, Phenolformaldehydharze), die zeigen, daß das dispergierte Teilchen nur 10 bis 100 Proz. in der Lösung quillt; in diesem Falle sprechen wir von kompakten Teilchen. Im Falle eines statistischen Knäuels von langen biegsamen Kettenmolekülen dagegen werden wir sehr voluminöse Teilchen antreffen und daher große *Vow*-Werte (siehe unten).

Für D hat Eisenschitz (10) berechnet, daß bei ellipsoiden Teilchen D mit $\frac{l}{d}$ zunimmt, Guth (11) berechnet den Anwachs $\left(\frac{l}{d}\right)^2$ proportional.

Wenn möglich möchten wir bei der Konzentrationserhöhung *Vow* und D (und auch *Vow*$^+$ und D^+) getrennt verfolgen, aber leider lassen Messungen meistens nur Erwägungen über die Produkte zu, und zwar auf Grund von [4] und [5]. Diese Aufgabe wird durch Verwendung der Formel [3b] erheblich erleichtert, weil α_2 sich als ein direkter Maßstab für $\frac{dD^+Vow^+}{dC_v}$ gezeigt hat (3); daher:

$$\alpha_2 = f\left(\frac{dD^+Vow^+}{dC_v}\right). \qquad [6]$$

§ 3. Über die Ketten- bzw. die Knäuelstruktur und deren hydrodynamische Auswirkung.

Während Staudinger bekanntlich anfänglich nach der so wichtigen Schaffung des Begriffes der Fadenmoleküle diese als starre Stäbchen betrachtet hat, ist man später immer mehr dazu gekommen, biegsame Fäden anzunehmen. Dies hat allmählich dazu geführt, die Moleküle in einer Lösung als Knäuel zu betrachten. In hydrodynamischer Hinsicht ist dabei das Wichtige, daß die Moleküle nicht mehr in ihrer vollen gestreckten Länge, sondern mehr als lockere runde Teilchen zur Auswirkung kommen. Es ist das Verdienst von Haller (12) und besonders von Kuhn (13) gewesen, diesen Knäuelbegriff mehr präzisiert zu haben. So hat Kuhn berechnet, daß im Falle eines statistisch willkürlichen Knäuels von langen, biegsamen Kettenmolekülen das Knäuelvolum mit $n^{3/2}$ zunimmt, wenn n die Zahl der Kettenglieder ist. Für $n = 10000$ würde das Volum infolgedessen 100 mal größer sein als bei enger Zusammenpackung derselben Stoffmenge.

Auf Grund der Betrachtungen in § 2 ist es klar, daß das Knäuelvolum durch *Vow* angegeben wird (14), und in dieser Beziehung wurde schon früher von einem von uns (15) der Begriff des Kompaktheitsgrades des Knäuels eingeführt. Es ist vielleicht einfacher, den Ausdruck Knäuelvolum beizubehalten.

Es kann die hydrodynamische Auswirkung des größeren oder kleineren Knäuelvolumens bei niedriger Konzentration vermutlich durch den Exponenten n der Formel [7]

$$\eta_{sp} = K_1 C M^n \qquad [7]$$

η_{sp} = spezifische Viskosität, C = Volumkonzentration, K_1 = Konstante, M = Molekulargewicht, zum Ausdruck gebracht werden (15). Für bestimmte Polyester in polaren Lösungsmitteln z. B. beträgt $n = 0{,}6$; für Kautschuk in Toluol ist $n = 1{,}6$. Letzterer Knäuel wird also viel voluminöser gedacht.

Neben dem Knäuelvolumen wird bei zunehmender Konzentration der *Widerstand gegen Verformung des Knäuels* entscheidend für die hydrodynamische Auswirkung sein, denn diese Eigenschaft sagt aus, wie *Vow*$^+$ sich bei Konzentrationserhöhung ändern wird. Es werden sich nämlich dabei die Knäuel immer mehr nähern und sich schließlich berühren oder ineinander ver-

wirren. Bei noch weiterer Konzentrationserhöhung wird je Knäuel immer weniger Lösungsmittel zur Verfügung kommen, und es wird die Tendenz entstehen, daß die Knäuel sich kontrahieren, man kann auch sagen: sich gegenseitig zusammendrücken. Daneben kann man sich noch eine andere Verformungsart vorstellen, nämlich eine Ellipsoidbildung infolge der beim Strömen auftretenden Scherspannungen.

Je lockerer die Knäuelung ist, um so leichter werden im allgemeinen die beiden erwähnten Verformungen stattfinden. Beim Zusammendrücken sowohl wie bei einer Ellipsoidbildung wird Vow^+ kleiner und infolge von [6] wird α_2 dabei auch kleiner. Für D sind die Verhältnisse weniger übersichtlich. Nach Eisenschitz und Kuhn (loc. cit.) sollte man bei Ellipsoidbildung ein größeres D erwarten, aber die Orientierung bei Schubspannungserhöhung sollte D wieder erniedrigen.

Wie es auch sei, bei den gewöhnlichen Viskositätsmessungen, wie sie hier betrachtet werden, spielen die Verformungen durch Schubspannungen infolge des Fließens noch keine Rolle, wie besonders aus Messungen von Philippoff (16) hervorgeht. Wie nämlich die Fig. 1 zeigt, wird η erst ab etwa 300 Dyn/cm² schubspannungsabhängig und nach einer Berechnung von Saal (17) kommen im Ostwald-Viskosimeter keine höheren Schubspannungen vor als etwa 100 Dyn/cm².

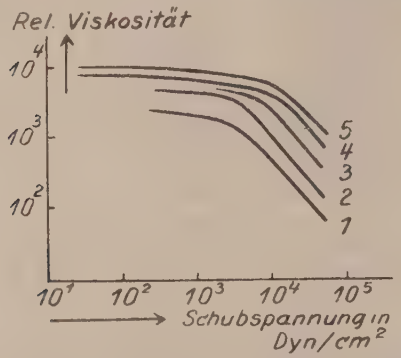


Fig. 1. Die Viskosität ist in einem Schubspannungsbereich zwischen 10 und etwa 300 Dyn/cm² schubspannungsunabhängig [nach Philippoff (16)].
1. Mastizierter Crepe in Toluol.
2. Mastizierter Sheet in Toluol.
3. Kollodiumwolle in Butylazetat.
4. Buna 115 in Tetrachloräthan.
5. Cellit in Dioxan.

Unseres Erachtens findet die Annahme, daß die Teilchen durch die Schubspannungen beim Fließen im Viskosimeter nicht verformt werden, eine Bestätigung in der unten zu beschreibenden Feststellung, daß bei Bitumenemulsionen und bei Kautschuklatex, wo nicht-zusammendrückbare, aber wohl verformbare kugelige Teilchen vorliegen, $\alpha_2 = 1{,}18$ ist, gleich wie bei den Phenolformaldehydharzen mit ihren runden nichtverformbaren Teilchen.

Aus diesem Grunde meinen wir berechtigt zu sein, die Ellipsoidbildung hier weiter zu vernachlässigen. Es wird dann in [6] der Faktor D^+ eine Konstante, und es bildet α_2 einen eindeutigen Maßstab für die Vow^+-Änderung bei der Konzentrationserhöhung, d. h. für den Widerstand gegen Zusammendrückung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß im Falle von Knäueln Vow ein Maßstab für das Knäuelvolum und α_2 für den Widerstand der Knäuel gegen Zusammendrückung ist.

Zwar haben wir früher (3) α_2 als ein Maß für die Teilchenlänge betrachtet, aber die daraus gezogenen Schlußfolgerungen können ohne weiteres aufrechterhalten bleiben. Denn, wir haben nur jeweils verschiedene Polymerisationsstufen *eines selben Stoffes in einem gleichen Lösungsmittel* miteinander verglichen und unter diesen Voraussetzungen werden Moleküle mit einer größeren Kettengliederzahl leichter verformbare Knäuel bilden als kürzere (18). Es bleibt daher die Aussage bestehen, daß in konzentrierter Lösung solche lange Teilchen relativ weniger viskositätserhöhend wirken als kürzere, wenn man dabei nur die Einschränkung macht, daß sie von derselben Sorte sind und im gleichen Lösungsmittel gemessen werden. Wir werden untenstehend nämlich sehen, daß z. B. durch Änderung des Lösungsmittels α_2 schwankt, was wir einer Änderung der Knäuelkompaktheit und -verformbarkeit zuschreiben werden.

§ 4. Die Anwendung der Formel [3] auf weitere Messungen.

Es wurde nun die Formel [3] auf Meßergebnisse, die seit der Erscheinung der unter (3) zitierten Arbeit gefunden wurden, angewandt.

Die Ergebnisse werden in zwei Gruppen, je nach dem Wert von α_2, besprochen.

Gruppe I, Stoffe, wofür $\alpha_2 < 1{,}18$ ist.

a) Poly-ω-Oxydekansäuren. Kraemer und van Natta (19) haben Lösungen von ω-Oxydekansäuren verschiedenen Polymerisationsgrades untersucht. Obgleich der Konzentrationsbereich nicht sehr groß war, haben wir doch unsere Formel [3] angewandt, und zwar, wie die Tabelle I zeigt, mit gutem Erfolg.

Tabelle I. Materialkonstanten von ω-Oxydekansäuren verschiedenen Polymerisationsgrades, in Tetrachloräthan bei 25° C.

Mol. Gewicht	Konzentration ccm pro ccm Lösung	η_r	K		a
780	0,004562	1,0449	4,66		
	0,009077	1,0894	4,50		
	0,03143	1,3583	4,54	$K_2 = 4{,}56$	$a_2 = 1{,}02$
	0,05338	1,7077	4,65		
	0,0881	2,3536	4,43		
1710	0,001807	1,0245	5,81		
	0,004449	1,0663	6,27	$K_1 = 6{,}04$	$a_1 = 1{,}00$
	0,02289	1,3950	4,67		
	0,04707	1,9053	4,66	$K_2 = 4{,}65$	$a_2 = 0{,}92$
	0,07865	2,7949	4,63		$C_{vg} = 2{,}14$ Proz.
5670	0,003020	1,1172	15,9		
	0,005969	1,2409	15,7	$K_1 = 15{,}8$	$a_1 = 1{,}00$
	0,01501	1,6425	9,44		
	0,02941	2,5843	9,85	$K_2 = 9{,}51$	$a_2 = 0{,}90$
	0,05928	5,3302	9,24		$C_{vg} = 0{,}75$ Proz.
9330	0,0008886	1,0495	23,6		
	0,001802	1,1023	23,5	$K_1 = 23{,}5$	$a_1 = 1{,}00$
	0,007483	1,4772	12,6		
	0,01506	2,0759	12,7	$K_2 = 12{,}5$	$a_2 = 0{,}88$
	0,02423	3,6036	12,6		$C_{vg} = 0{,}40$ Proz.
	0,03870	4,9055	12,1		
25200	0,0002941	1,0452	65,3		
	0,0003022	1,0507	71,2	$K_1 = 69{,}1$	$a_1 = 1{,}00$
	0,0007522	1,1233	67,2		
	0,0007680	1,1368	72,5		
	0,001510	1,2497	25,8		
	0,003003	1,5316	27,3		
	0,006054	2,2208	28,0	$K_2 = 26{,}5$	$a_2 = 0{,}86$
	0,010564	3,2335	25,5		$C_{vg} = 0{,}13$ Proz.
	0,01653	5,7649	25,9		

Es ergibt sich hieraus, daß $a_2 < 1{,}18$ ist, was unseres Erachtens auf eine nicht sehr kompakte Knäuelung hinweist und mit den Ergebnissen von Bredée und de Booys übereinstimmt. Wir sind aber heute der Meinung, daß die Erklärung auf Grund der Gestrecktheit (d. h. die Länglichkeit) nicht mehr die richtige ist. Wie auch früher bei anderen Stoffen gefunden wurde, sinkt a_2 mit steigender Teilchenlänge, genau wie a und A von Bredée und de Booys damit zunehmen, wir möchten hierfür das Lockererwerden der Knäuel bei zunehmendem Polymerisationsgrad verantwortlich stellen.

Die Fig. 2 zeigt uns die Beziehung zwischen a_2 und K_1 (oder V_0), und man lernt daraus, daß der Verlauf für ω-Oxydekansäure sich etwa dem des Kautschuks anschließt. Hier zeigt sich ein Unterschied mit der Auswertung der Formel [1] von Bredée und de Booys; ihre Werte von a würden eher darauf deuten, daß das Verhalten sich dem der anderen synthetischen Hochpolymeren, wie Polystyrol, anschließt.

Die Fig. 2 bestätigt den oben entwickelten

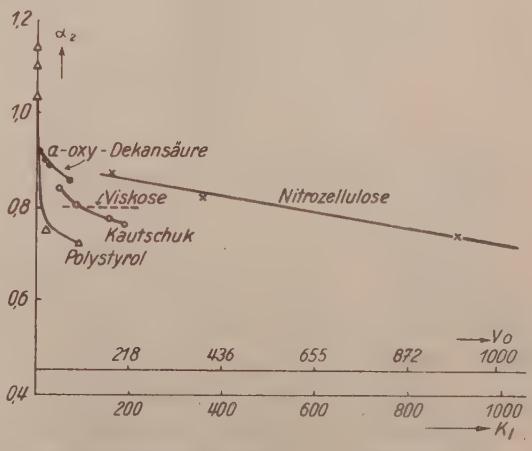


Fig. 2. Beziehung zwischen a_2 aus Formel [3b] und der Voluminosität V_0 (oder K_1).

Gedanken, daß der Widerstand gegen Zusammendrückung (a_2) im allgemeinen mit dem Knäuelvolumen (V_0 als Maß für *Vow*) abnimmt, sei es

denn auch, daß dabei für die verschiedenen Stoffe verschiedene Gesetze befolgt werden.

b) Zelluloseabkömmlinge in verschiedenen Lösungsmitteln. Es ist besonders wichtig, daß Takei und Erbring (20) die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Azetylzellulose über ein großes Gebiet (21) in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen haben, denn es ist ja zu erwarten, daß die Beschaffenheit des Knäuels und deswegen die Konstanten vom Lösungsmittel abhängen. Die Tabelle II zeigt das Ergebnis.

Tabelle II. Materialkonstanten für Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Azetylzellulose gelöst in	C_v in ccm pro ccm Lösung	ηr	K_2		a_2
Azeton *)	0,00763	3,1	20,0		
	0,02256	18,4	22,6		
	0,03704	55,5	21,3	$K_2 = 21,3$	$a_2 = 0,76$
	0,05109	171	21,4		
	0,06475	470	21,4		
	0,07801	980	20,8		
Methylglykolazetat	0,02256	20,6	21,7		
	0,03704	83,2	22,0		
	0,05109	279	22,1	$K_2 = 21,7$	$a_2 = 0,74$
	0,06475	724	21,7		
	0,07801	1845	21,6		
	0,09091	3890	21,2		
Dichloressigsäure	0,02267	15,3	16,2		
	0,04985	128	16,7	$K_2 = 16,5$	$a_2 = 0,69$
	0,07902	770	16,6		
	0,09930	1840	16,4		
Essigsäureanhydrid	0,02257	21,2	16,8		
	0,03704	76,5	17,1		
	0,05109	233	17,4	$K_2 = 17,1$	$a_2 = 0,67$
	0,06475	575	17,3		
	0,07801	1230	17,1		
	0,09091	2230	16,7		
Milchsäureäthylester	0,00777	3,3	12,2		
	0,03835	83	16,0	$K_2 = 16,2$	$a_2 = 0,65$
	0,06209	505	16,5		
	0,09341	2840	16,1		
Anilin	0,00763	3,4	10,9		
	0,02256	19,7	13,6		
	0,03704	76,0	14,5		
	0,05109	216	14,8	$K_2 = 14,6$	$a_2 = 0,62$
	0,06475	485	14,7		
	0,07801	970	14,5		
	0,09091	2050	14,6		

*) Die Angaben von Takei und Erbring enthalten einen Druckfehler; siehe die nachfolgende Arbeit, S. 182, Tabelle X.

Es ergibt sich, daß a_2 je nach dem Lösungsmittel zwischen 0,62 und 0,76 schwankt. Auf Grund der Betrachtungen in § 3 sind wir nun geneigt, in Azeton ($a_2 = 0,76$) ein kleineres Teilchenvolum anzunehmen als z. B. in Anilin ($a_2 = 0,62$). Es sind gerade diese Ergebnisse, die uns dazu gebracht haben, das Teilchenvolum als Erklärung herbeizuziehen anstatt der Teilchenlänge. Es wäre nämlich schwer einzusehen, daß eine gewisse Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln eine verschiedene Molekül*länge* haben würde. Dagegen ist die Verschiedenheit des Teilchen*volums* leicht einzusehen auf Grund einer verschiedenen Wechselwirkung zwischen den sekundären Kräften (Dipol- und van der Waals-London-Kräfte) der Knäuelmoleküle mit denen der Lösungsmittelmoleküle (vgl. hierzu die Betrachtungen von Bredée und de Booys, Mitt. VI).

Es wird hier bei den Zelluloseabkömmlingen absichtlich von dem Teilchenvolum gesprochen anstatt des Knäuelvolums, weil man hier vielleicht mehr an eine Struktur mit einer Ordnung in kleinen Bereichen (21a) denkt als an eine richtige Knäuelung, obwohl man die Knäuelungsmöglichkeit für Zellulose in der Literatur erwähnt findet (21b).

Anschließend sei auf die Messungen von Stau-

dinger und Zapf (22) über Zellulosexanthogenat hingewiesen. Wir haben hieraus berechnet:

Zellulosexanthogenat in Wasser bei 0° C
$K_2 = 3290, \quad \alpha_2 = 1{,}03.$
Zellulosexanthogenat in NaOH bei 20° C
$K_2 = 65{,}3, \quad \alpha_2 = 0{,}94.$

Gleich wie bei der Azetylzellulose zeigt sich hier der Lösungsmitteleinfluß auf α_2; unserer Auffassung nach wird der Knäuel in NaOH der am leichtesten zusammendrückbare sein, was sich auch leicht verstehen läßt, denn NaOH wirkt lösend.

c) Asphaltbitumen. Mack (23) hat die Viskosität von einigen Asphaltbitumensorten bei verschiedenem Verhältnis: Asphaltenen: Petrolenen untersucht, wobei erstere als die dispergierten Teilchen, letztere als das Dispersionsmittel betrachtet werden können. Diese Messungen, deren Ergebnisse die Tabelle III darstellt, sind sehr interessant, weil sie über ein ausgedehntes Konzentrationsgebiet laufen.

Tabelle III. Materialkonstanten für Asphaltbitumina.

Substanz	Konzentration in g pro g Lösung	η_2	K		α
Asphaltene in Petrolenen bei 0° C	0,02	2,137	17,8		
	0,05	6,76	17,7		
	0,10	71,82	19,4	$K_2 = 17{,}9$	$\alpha_2 = 1{,}02$
	0,16	596,4	18,0		
	0,20	1792,3	16,8		
Asphaltene in Petrolenen bei 25° C	0,02	1,020	14,1		
	0,05	4,23	13,3		
	0,10	20,01	13,6	$K_2 = 13{,}8$	$\alpha_2 = 1{,}02$
	0,16	201,8	14,9		
	0,20	367,0	13,2		
Asphaltene in Petrolenen bei 120° C	0,02	1,353	7,1		
	0,05	2,09	6,8		
	0,10	4,31	6,6	$K_2 = 6{,}8$	$\alpha_2 = 1{,}02$
	0,16	11,45	6,9		
	0,20	20,12	6,7		

Schaut man sich die gutbegründeten Strukturbetrachtungen von Pfeiffer und van Doormaal (24) an, dann sind nur Erwägungen für die Annahme einer dreidimensionalen Struktur der Asphaltenmizellen vorhanden. Ungeachtet dessen wird $\alpha_2 < 1{,}18$ gefunden und unsere frühere Annahme, daß das auf längliche Teilchen hinweist, steht hiermit nicht in Übereinstimmung. Es ist gerade diese Diskrepanz einer der Gründe, warum wir nicht mehr die Länglichkeit der Teilchen, sondern die Zusammendrückbarkeit der Knäuel (hier dreidimensionale Asphaltenmizellen) als Erklärung eines kleinen α_2 herbeiziehen. Im Gegensatz zu diesen Bitumina stehen die Phenolformaldehydharze, wobei wir ebenfalls kugelige Teilchen annehmen, aber wofür $\alpha_2 = 1{,}18$ ist (3). Der Unterschied mag wohl dadurch begründet sein, daß im Phenolformaldehydharz die Bausteine durch primäre, bei den Asphaltenen dagegen durch sekundäre Bindungen zusammenhängen. Die V_0-Werte, die Bredée und de Booys (4) für die Asphaltbitumina finden; scheinen diesen Gedanken zu bestätigen; sie sind 4- bis 11 mal so hoch wie bei den Phenolformaldehydharzen und weisen also auf eine deutliche Quellung hin.

d) Polystyrol in Benzol bei verschiedenen Temperaturen. Aus Messungen von Daneš (25) wurden die Materialkonstanten einer benzolischen Polystyrollösung bei Temperaturen zwischen 15 und 65° C berechnet; vgl. Tabelle IV. Als wichtigstes Ergebnis stellt sich heraus, daß α_2 in dem gemessenen Bereich temperaturunabhängig ist; es wird der Temperatureinfluß nur in den Konstanten K_1 und K_2 zum Ausdruck gebracht (25a). Die Fig. 3 zeigt, daß die K-Werte mit steigender Temperatur in geringem Maße abnehmen. Für K_1, das ein Maß für die Voluminosität ist, ist das klar; es wird die Solvatation bei Temperaturerhöhung abnehmen. An sich könnte man erwarten, daß hierdurch α_2 auch in irgendeiner Weise beeinflußt würde, aber offensichtlich ist der Effekt zu gering, um in α_2 zum Ausdruck zu kommen. Die physikalische Bedeutung von K_2 war bis jetzt noch nicht eindeutig ersichtlich. Der heutige Befund, daß K_2 bei Temperaturänderung sich genau so ändert wie K_1, ist eine Stütze für die schon früher geäußerte Vermutung, daß K_2 eine ähnliche Bedeutung oberhalb der Grenzkonzentration haben wird, wie K_1 unterhalb der Grenzkonzentration.

Tabelle IV. Die Materialkonstanten für Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen.

Polystyrolsorte	Gemessenes Konzentrationsgebiet (C_v)		Temperaturen 15° C	25° C	35° C	45° C	55° C	65° C
NP_2 M.G. 5000	0,01106 —0,09006	α_2	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
		K_2	5,36	5,23	5,10	4,99	4,88	4,78
MA_{24} M.G. 50000	0,000571 —0,01897	α_2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
		K_1	48,8	48,1	47,6	46,9	46,3	45,8
		α_2	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
		K_2	16,0	15,8	15,5	15,3	15,1	14,9
HF_2 M.G. 100000	0,000308 —0,004996	α_1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
		K_1	167	164	162	159	158	156
		α_2	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
		K_2	46,8	46,2	45,6	45,1	44,6	44,1

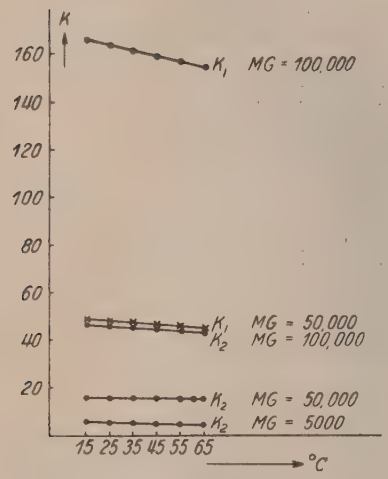


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von K_1 und K_2 für Polystyrol in Benzol.

e) Weitere Stoffe. Es wurden die Messungen einer ganzen weiteren Reihe von Stoffen nach unserer Formel (3) ausgewertet. Die Ergebnisse werden nicht alle im einzelnen beschrieben, es seien in der Tabelle V nur die Hauptbefunde erwähnt.

Das Squalen (Mol.-Gew. 410; Kettenlänge 24 C-Atome) würde, wenn die Kette gestreckt wäre, eine Kettenlänge haben, die ungefähr mit einer von Polystyrol M. G. 2500 übereinstimmen würde. Durch Intrapolation aus Tabelle IV aus einer früheren Mitt. (3) findet man für ein solches Polystyrol $\alpha_2 = 1{,}16$. Der Unterschied mit 1,07 für Squalen wird nach unseren heutigen Auffassungen auf eine abweichende Knäuelungsart infolge der aliphatischen Kettenstruktur zurückzuführen sein.

Für Heptadekan und Zykloheptadekan ist im voraus zu erwarten, daß letzteres sich als mehr kompakt betragen wird, was auch von

Tabelle V. Materialkonstanten verschiedener Lösungen mit $\alpha_2 < 1{,}18$.

Lösung	Gemess. Konzentrationsgebiet (C_v)	α_1	K_1	α_2	K_2	C_{vg} Proz.
Mowilith H im Butylazetat (26)	0,00094 —0,03043	1,00	27,0	0,80	15,0	0,87
Mowilith 115 im Butylazetat (26)	0,00047 —0,03043	1,00	72,7	0,74	18,2	0,53
Mowilith HX im Butylazetat (26)	0,000235—0,03043	1,00	97,3	0,70	19,3	0,46
Squalen in Benzol (27)	0,005 —0,4	—	—	1,08	1,07	—(21)
norm. Heptadekan in CCl_4 (28)	0,00886 —0,0871	—	—	0,97	0,704	—(21)
Cycloheptadekan in CCl_4 (28)	0,00886 —0,0335	—	—	1,12	1,70	—(21)
Naphthalin in Benzol (29)	0,0811 —0,3769	—	—	1,04	0,492	—
Diphenyl in Benzol (29)	0,1808 —0,5303	—	—	1,12	0,660	—
Lignin in Chloroform (29a)	0,0032 —0,1522	—	—	1,05	5,04	—(21)

Meyer und van der Wijk in ihren Viskositätsmessungen wiedergefunden wird. Unsere Werte für α_2 sind hiermit in Übereinstimmung.

Daß für Naphthalin und Diphenyl α_2-Werte $< 1{,}18$ gefunden werden, kann darauf hinweisen, daß die Moleküle ziemlich leicht verformbar sind und sich daher betragen, als ob lockere Knäuel vorliegen würden.

Für Lignin kommen die Untersucher auf Grund drei verschiedener Methoden (osmotisch, viskosimetrisch und durch Diffusion) zum Ergebnis, daß für diese Teilchen das Verhältnis $\frac{\text{Länge}}{\text{Dicke}} = 6$ bis 8 ist. Vergleichen wir auf Grund unserer früheren Betrachtungen (3) das Lignin mit Polystyrol, dann würde das Lignin mit Poly-

styrol vom Mol.-Gew. 4600 übereinstimmen, was einem $\frac{L}{D}$ von 7 entsprechen würde, wenn man Polystyrol als gestreckt betrachtet.

Gruppe II. Stoffe, wofür $\alpha_2 = 1{,}18$ ist.

a) Einige Zuckerarten in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die Materialkonstanten einer Reihe von Zuckersorten, welche von Powell (30) gemessen wurden, sind in der Tabelle VI zusammengefaßt.

Daß hier $\alpha_2 = 1{,}18$ gefunden wird, ist nicht befremdend, die Zuckermoleküle sind praktisch rund und sind sicher sehr starr. K_2 nimmt bei steigender Temperatur in gleicher Weise ab wie beim Polystyrol; man kann auch hier eine abnehmende Solvatation dafür verantwortlich machen.

Tabelle VI. Die Materialkonstanten für einige Zuckerarten bei verschiedenen Temperaturen.

Lösung	Gemessenes Konzentrationsgebiet (C_v)		Temperatur 20° C	25° C	30° C	35° C	40° C	45° C	50° C
Glukose in Wasser . .	0,0641 — 0,3860	α_2	—	1,18	—	—	—	—	—
		K_2	—	2,87	—	—	—	—	—
Saccharose in Wasser .	0,1361 — 0,4861	α_2	1,18	—	—	—	—	—	—
		K_2	3,5	—	—	—	—	—	—
Rohrzucker in Wasser .	0,10 — 0,60	α_2	—	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
		K_2	—	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5
Dextrose in Wasser . .	0,10 — 0,60	α_2	—	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
		K_2	—	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5
Lävulose in Wasser . .	0,10 — 0,60	α_2	1,18	1,18	1,18	1,18	—	—	—
		K_2	1,7	1,6	1,6	1,5	—	—	—

b) Bitumenemulsionen. Wir verfügen durch Eilers (5) über die in Tabelle VII dargestellten Messungen an Bitumenemulsionen über ein sehr ausgedehntes Konzentrationsgebiet, die zu äußerst merkwürdigen Ergebnissen führen. Das Interessante bei der Verwendung von Emulsionen ist, daß man sicher mit kugeligen Teilchen zu tun hat, deren Abmessungen man kennt und die nicht zusammendrückbar (wohl verformbar) sind.

Es ergibt sich, daß in dem mittleren Konzentrationsgebiet $\alpha_2 = 1{,}18$ gefunden wird, was genau den Erwartungen entspricht und — weil die Struktur der Teilchen hier so gut bekannt ist — eine schöne Bestätigung für die Theorien von § 3 bildet.

Bei Konzentrationen oberhalb von etwa 50 Proz., die wir als hochkonzentriert bezeichnen möchten, gilt die Formel (3b) nicht mehr, aber es lassen sich hier die Ergebnisse durch eine dritte Formel

$$\log \eta_r = K_3 C_v^{\alpha_3}, \qquad [3c]$$

die sich auch sofort aus der Grundformel [3] ableiten läßt, beschreiben. Der Exponent α_3 bekommt Werte höher als 1,18, und zwar zwischen 1,70 und 2,60, je nach der Art der Emulsion.

Um hierfür eine Erklärung zu geben, sei auf die Betrachtungen des § 3 und auch auf die von Manegold und Mitarbeitern (32) über die zunehmende dichte Packung bei Konzentrationserhöhung zurückgegriffen, letztere Autoren zeigten, daß die zwei extremsten Packungsmöglichkeiten für kugelige Teilchen gleicher Größe schwanken zwischen der lockeren Lagerung, wenn eine Kugel nur 4 Nachbarn berührt, und der dichten Packung, wenn eine Kugel 12 Nachbarn berührt. Die dabei vorkommenden Volumkonzentrationen sind folgende:

Zahl der Berührungspunkte	Volumkonzentration (C_v)
4	34,0 Proz.
6	52,4 Proz.
8	60,5 Proz.
10	69,8 Proz.
12	74,1 Proz.

Wie auch Eilers (5) erwähnt, wird bei zunehmender Konzentration ein allmählicher Übergang zu einer immer dichteren Kugelpackung stattfinden. Ganz grobweg können wir sagen, daß α_1 und K_1 die η—C_v-Beziehung bei C_v bis 10 Proz. beschreibt, α_2 und K_2 die Beziehung zwischen 20 und 46 Proz. und α_3 und K_3 die Beziehung zwischen 57 und 70 Proz. Dies sind jedoch nur ganz grobe Angaben; man sollte über Messungen an monodispersen Emulsionen verschiedener Kugelgröße über ausgedehnte Konzentrationsgebiete verfügen, um hierüber näher zu entscheiden.

Es sei hier erwähnt, daß Eilers (5) eine Formel [8] entwickelt hat, die genau wie die Formel [1] von Bredée und de Booys für die erwähnten Emulsionen die η—C_v-Kurve über das ganze Konzentrationsbereich von 0 bis 74 Proz. beschreibt:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, C_v}{2(1 - a\, C_v)}\right)^2, \qquad [8]$$

Tabelle VII. Materialkonstanten für Bitumenemulsionen.

Substanz	Konzentrationsgebiet	C_v	η_r	K		α
			Bitumenemulsionen nach Eilers (5):			
Emulsion A (Albinobitumen, Teilchen $< 10\,\mu$)	niedrig	0,105	1,26	1,43		$\alpha_1 = 1{,}00$
	mittel	0,196	1,78	1,71		
		0,205	1,92	1,84		
		0,304	2,56	1,66	$K_2 = 1{,}78$	$\alpha_2 = 1{,}18$
		0,412	4,27	1,79		
		0,461	5,73	1,89		
	Übergang	0,508	7,95	2,00		
	hoch	0,566	11,6	4,68		
		0,566	13,6	4,98		
		0,618	22,5	4,73		
		0,618	23,8	4,81		
		0,618	22,8	4,75		
		0,639	29,7	4,72		
		0,639	32,5	4,85		
		0,639	30,0	4,73		
		0,648	31,6	4,63	$K_3 = 4{,}80$	$\alpha_3 = 2{,}60$
		0,667	44,2	4,72		
		0,669	46,7	4,75		
		0,669	44,6	4,69		
		0,698	79,5	4,84		
		0,699	84	4,88		
		0,707	115	5,08		
		0,707	101	4,94		
Emulsion B (Venezuelabitumen, Teilchen $< 5\,\mu$)	mittel	0,459	6,5	2,04		$\alpha_2 = 1{,}18$
		0,459	6,9	2,10		
	hoch	0,582	18,2	5,15		
		0,582	17,7	5,10		
		0,677	69,2	5,07	$K_3 = 5{,}11$	$\alpha_3 = 2{,}60$
		0,677	71,4	5,11		
			Paraffinemulsionen nach Hatschek—Sibree (31):			
Limpid Paraffinöl, Durchmesser der Teilchen 20—220 μ		0,50	7,2	3,16		
		0,60	16,4	3,17		
		0,682	26,4	2,92	$K_3 = 3{,}13$	$\alpha_3 = 1{,}88$
		0,75	78,0	3,25		
Limpid Paraffinöl, keine Teilchen, oberhalb $10\,\mu$		0,484	7,7	3,04		
		0,500	8,2	2,97		
		0,550	12,8	3,06		
		0,565	14,2	3,04		
		0,581	16,7	3,08	$K_3 = 3{,}03$	$\alpha_3 = 1{,}70$
		0,600	17,8	2,98		
		0,641	46,5	3,55		
		0,692	120	3,89		
Limpid Paraffinöl, keine Teilchen, oberhalb $2\,\mu$		0,451	5,0	4,36		
		0,517	10,1	4,56		
		0,562	14,7	4,39		
		0,662	38,0	4,08	$K_3 = 4{,}35$	$\alpha_3 = 2{,}30$
		0,710	97,5	4,37		
		0,743	280	4,85		

wo a eine neue Konstante ist. a schwankte bei den geprüften Emulsionen zwischen 1,28 und 1,30 und wird als ein Maß für die Heterogenität des Systems betrachtet.

Obgleich es natürlich außerordentlich wichtig ist, über eine neue Formel zu verfügen, die für bestimmte kugelige Teilchen das ganze Konzentrationsgebiet beschreibt, müssen wir noch abwarten, ob die Formel auch für andere Stoffe gilt. Besonders wichtig wird dabei sein, ob aus

[8] Schlußfolgerungen über die Struktur der Stoffe und über den Fließvorgang zu machen sind, denn das soll unseres Erachtens im Vordergrund stehen.

c) Kautschuklatex. Im Kautschuklatex liegt ebenfalls ein Beispiel vor mit kugeligen oder ungefähr (32a) kugeligen Teilchen, und zwar von etwa 1 bis 3 μ Durchmesser. Aus Messungen von Rhodes und Smith (33) lassen sich die Werte der Tabelle VIII ableiten. Einfachheitshalber sind hierin nur von der Serie I die vollständigen Meßwerte erwähnt worden; von Serie 2 und 3 geben wir allein die Zusammenfassung. K_1 hat geringe Werte bis 1,54, woraus sich $V_0 = 1{,}7$ berechnen

Tabelle VIII.
Materialkonstanten von Kautschuk-Latex.

Konz. in ccm pro ccm Lös.	η_r	K		
Kautschuk-Latex: Serie 1				
0,05137	1,222	1,70		
0,0978	1,324	1,24		
0,1164	1,472	1,44	$K_1 = 1{,}31$	$\alpha_1 = 1{,}00$
0,1448	1,519	1,25		
0,1600	1,556	1,67		$C_{vg} = 14{,}8$ Proz.
0,1914	1,751	1,71		
0,2053	1,889	1,79		
0,2140	1,945	1,78		
0,2255	2,084	1,85		
0,2395	2,204	1,85	$K_2 = 1{,}81$	$\alpha_2 = 1{,}18$
0,2757	2,454	1,78		
0,2988	2,741	1,82		
0,3218	3,028	1,87		
0,3271	3,205	3,38		
0,3748	4,389	3,41		
0,3862	4,649	3,36		
0,4079	5,204	3,29		
0,4262	5,668	3,21		
0,4506	6,439	3,14		
0,4780	8,408	3,24		
0,4999	10,12	3,27		
0,5200	11,36	3,21	$K_3 = 3{,}27$	$\alpha_3 = 1{,}70$
0,5339	12,76	3,21		
0,5539	15,39	3,24		
0,5698	18,24	3,28		
0,5873	21,95	3,32		
0,6007	30,46	3,54		
0,6187	38,15	3,58		
0,6363	48,07	3,63		
0,6449	52,50	3,63		
0,6875	147,7	4,10		
Kautschuk-Latex: Serie 2				
0,040—0,176		$K_1 = 1{,}54$	$\alpha_1 = 1{,}00$	$C_{vg} = 20{,}0$ Proz.
0,208—0,368		$K_2 = 1{,}98$	$\alpha_2 = 1{,}18$	
0,421—0,624		$K_3 = 3{,}44$	$\alpha_3 = 1{,}70$	
Kautschuk-Latex: Serie 3				
0,036—0,104		$K_1 = 1{,}53$	$\alpha_1 = 1{,}00$	$C_{vg} = 16{,}8$ Proz.
0,195—0,353		$K_2 = 2{,}07$	$\alpha_2 = 1{,}18$	
0,409—0,588		$K_3 = 3{,}62$	$\alpha_3 = 1{,}70$	

läßt und was darauf hinweist, daß die Latexkügelchen hydrodynamisch nur etwa 70 Proz. mehr Raum beanspruchen als ihr Eigenvolumen (33a). Hauptsache ist jedoch, daß im Konzentrationsbereich von etwa 20 bis 36 Proz. $\alpha_2 = 1{,}18$ gefunden wird, was also im Einklang mit den Ergebnissen bei den Paraffinemulsionen steht.

Bei höherer Konzentration als etwa 36 Proz. wird auch hier ein α_3 gefunden, und zwar $\alpha_3 = 1{,}70$. Leider sind Latexkügelchen auch nicht monodispers, so daß sich keine weiteren Betrachtungen im Zusammenhang mit der Packungsdichte machen lassen.

d) Kaseinsole. Chick und Martin (34) untersuchten Natriumkaseinat-Sole über ein Konzentrationsgebiet zwischen 1,5 und 6,6 Proz., und aus ihren Messungen lassen sich für die Konstanten die Werte $\alpha_2 = 1{,}18$ und $K_2 = 31{,}8$ ableiten.

Auf Grund dieses Ergebnisses sind wir geneigt, in Kaseinsolen wenig zusammendrückbare Teilchen anzunehmen.

Zusammenfassung.

Es wird die Formel [3], welche die Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration beschreibt, für neue Serien von Lösungen geprüft. Sie wird nur dann für sehr hohe Konzentrationen gültig befunden, wenn man sie für verschiedene Konzentrationsbereiche in die Formeln 3a, 3b und 3c trennt.

Es werden die Teilchen in einer kolloiden Lösung alle als knäuelartige Gebilde betrachtet, und zwar in dem Sinne, daß auch für dispergierte Teilchen, die in der Literatur nur als länglich bezeichnet werden (und wobei man sich öfters eine gestreckte Gestalt denkt), in den meisten Fällen kugelige lockere und daher zusammendrückbare Gebilde vorausgesetzt werden.

Es werden die früher eingeführten Konstanten *Vow* bzw. *Vow*$^+$, welche die wirkliche Voluminosität unter und über der Grenzkonzentration angeben, als Maß für das dementsprechende Knäuelvolum betrachtet. Die Konstante α_2 ist eine Funktion der Änderung von D^+Vow^+ (D^+ = Dissipationsfaktor) mit der Konzentration (Formel 6) und wird als Maßstab für den Widerstand gegen Zusammendrückung des Knäuels angesehen (großes α_2 bedeutet großer Widerstand). α_2 wird nur unter gewissen Umständen — und nicht immer, wie früher angenommen wurde — als ein Maß für die Teilchenlänge betrachtet. Ein kleines α_2 entspricht dann einer großen Teilchenlänge.

Es wird wiederum $\alpha_2 < 1{,}18$ gefunden für alle Stoffe, wobei die Literatur längliche Teilchen annimmt, aber die Erklärung dafür soll nach unserer heutigen Auffassung eher in einer lockeren Knäuelbildung gesucht werden. Je größer der Knäuel, je kleiner wird α_2 (Fig. 1), eine Feststellung, die besonders durch eine leichtere Zusammendrückbarkeit (*Vow*+-Abnahme) erklärt wird.

Besonders wichtig ist die Feststellung an Azetylzellulose, daß α_2 stark vom Lösungsmittel abhängt (Tabelle II). Dies ist der Hauptgrund dafür, daß wir α_2 nicht mehr nur als Maß für die Teilchenlänge ansprechen. Diese neue Auffassung wird gestützt durch die Feststellung, daß α_2 bei Asphaltbitumina $< 1{,}18$ ist, was gut mit der maßgebenden Strukturvorstellung von kugeligen (unseres Erachtens verformbaren) Gebilden in Einklang steht.

Die Temperaturempfindlichkeit von α_2 bei Polystyrol ist zwischen 15 und 65° C nicht wahrnehmbar; für K_1 und K_2 ist sie gering (Fig. 2), und sie deutet darauf hin, daß K_2 eine Konstante von derselben Art ist wie K_1.

Es wird α_2 erwartungsgemäß wieder $= 1{,}18$ gefunden bei Stoffen, wofür man kompakte kugelige Teilchen annimmt (Zucker, Emulsionen, Kautschuklatex).

Für Bitumenemulsionen und für Kautschuklatex, wofür die Messungen über ein bis jetzt ungeprüftes Konzentrationsgebiet zur Verfügung kamen, wurde die Formel [3b] bis zu einer Konzentration von etwa 46 Proz. gültig befunden; für höhere Konzentrationen wurde eine Formel [3c] eingeführt, die in gleicher Weise aus [3] abgeleitet ist. Es werden für α_3 Werte bis 2,60 gefunden, und die Erklärung dafür wird — vorläufig nur annähernd — gegeben, und zwar auf Grund der immer dichter werdenden Teilchenpackung.

Schrifttum.

1. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).
2. H. L. Bredee und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 43 (1937).
3. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937).
4. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **91**, 39 (1940).
5. H. Eilers, Kolloid-Z. **97**, 313 (1941).
6. Diese Formel lautet:

$$\log \eta_r = \frac{K_1 + K_2 p^6}{1 + p^6} C_v^{\frac{\alpha_1 + \alpha_2 p^6}{1 + p^6}}, \quad \text{wo} \quad p = \frac{C_v}{C_{vg}};$$

C_{vg} = Grenzkonzentration.

7. Vgl. Tabelle II in der unter 1. zitierten Abhandlung.
8. Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 285 (1887).
9. S. Papkov, Kunststoffe **25**, 253 (1935).
10. R. Eisenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 78 (1932).
11. E. Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936); **75**, 15 (1936).
12. W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 265 (1931).
13. W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); Angew. Chem. **49**, 858 (1936).
14. Unter Vernachlässigung der Solvatation an der Knäueloberfläche. Diese wird jedoch im allgemeinen, dem großen Knäuelvolumen gegenüber, vernachlässigbar sein.
15. R. Houwink, Kolloid-Z. **95**, 303 (1941).
16. W. Philippoff, Kautschuk **13**, 149 (1937).
17. R. N. J. Saal, Privatmitteilung: Die Schubspannung an der Wand eines Kapillarviskosimeters ist $\tau_w = pR/2L$. Bei 10 cm Höhenunterschied der Flüssigkeitsspiegel ist $p = 10^4$ Dyn/cm², $L = 10$ cm, $R =$ max. etwa 0,25 cm. Es wird dann $\tau_w =$ max. 100 Dyn/cm². Für das konzentrische Rotationsviskosimeter ist $\tau = \eta \Omega \frac{R}{d}$, wenn $R =$ Radius, $\Omega =$ Winkelgeschwindigkeit in Rad/Sek., und $d =$ Spaltbreite. Nimmt man $\frac{R}{d} = 10$ und $\Omega = 20\,\pi$ (= 10 Umdrehungen pro Sekunde), dann bekommt man bei $\eta = 0{,}01$ Poise für $\tau = 6$ Dyn pro cm². Erst bei höherviskosen Stoffen, z. B. mit $\eta = 10^4$ Poisen, können Werte für τ in der Größenordnung von 100 Dyn/cm² oder höher auftreten.
18. Das lehrt uns eine einfache Berechnung auf Grund der Kuhn'schen Überlegung, daß das Knäuelvolum mit $n^{3/2}$ ansteigt. Betrachtet man zwei Knäuel eines selben Stoffes, eine kleinere mit n-Gliedern und eine größere mit N-Gliedern. Im ersten Falle enthält der Knäuel an Gramm Stoff, im anderen Falle aN Gramm ($a =$ das Gewicht pro Glied). Das Knäuelvolum ist in den zwei Fällen bzw. $bn^{3/2}$ und $bN^{3/2}$, wenn b eine Konstante darstellt. Der kleinere Knäuel enthält pro Volumeinheit $\frac{an}{bn^{3/2}}$ Gramm Stoff, der größere $\frac{aN}{bN^{3/2}}$. Im größeren Knäuel ist also weniger Stoff pro Gramm vorhanden als im kleineren. Der größere ist daher weniger kompakt und — weil die sekundären Kräfte hier die gleichen sind — leichter verformbar.
19. E. O. Kraemer und F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3175 (1932).
20. M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 207 (1941).
21. Leider ist bei niedriger Konzentration nicht gemessen worden, so daß K_1 und α_1 nicht zu berechnen sind.
21a. Vgl. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 71, Fig. 12 (1938).
21b. O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 302 (1941); F. H. Müller, ebenda 327.
22. H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. **156**, 261 (1940).
23. Ch. Mack, J. physic. Chem. **36**, 2901 (1932).
24. J. Ph. Pfeiffer und P. M. van Doormaal, Kolloid-Z. **76**, 95 (1936).
25. Vl. Z. Daneš, Kolloid-Z. **68**, 110 (1934).
25a. Dasselbe findet man bei den Gelatinelösungen von H. Bincer [Kolloid-Z. **59**, 82 (1932)] zwischen 40 und 75° C.

26. W. Wehr, Kolloid-Z. **88**, 290 (1939).
27. I. Sakurada, Kolloid-Z. **64**, 195 (1933).
28. K. H. Meyer und A. van der Wijk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).
29. J. Kendall und K. P. Monroe, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1802 (1917).
29a. D. L. Loughborough und A. J. Stamm, J. physic. Chem. **40**, 1113 (1936).
30. Ch. W. R. Owell, J. chem. Soc. **105**, 1 (1914).
31. E. Hatschek, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911); J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).
32. E. Manegold, R. Hofmann und K. Solf, Kolloid-Z. **56**, 142 (1931). Vgl. auch H. A. Stuart, Kolloid-Z. **96**, 149 (1941). Eilers, loc. cit., verwendet ähnliche Betrachtungen auch bei der Auswertung seiner Formel [8].
32a. Neben kugeligen kommen auch birnenförmige Teilchen vor. Für unsere Betrachtungen sind diese jedoch auch praktisch rund.
33. E. Rhodes und H. Fairfield Smith, J. Rubb. Res. Inst. Malaya **9**, 175 (1939).
33a. Was wohl auf die Proteine an der Oberfläche der Latexkügelchen zurückzuführen sein wird.
34. H. Chick und Ch. J. Martin, Kolloid-Z. **11**, 102 (1912).

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie Breda, Holland.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität.

VI. Über die Bedeutung des viskosimetrischen „Gestrecktheitsfaktors".

Von H. L. Bredée und J. de Booys (Breda, Holland).

(Eingegangen am 12. März 1942)

Mitteilung V und VI dieser Reihe wurden unabhängig voneinander von Houwink und Klaassens bzw. von Bredée und de Booys verfaßt. Nach der Fertigstellung der Manuskripte wurden diese von den Autoren gemeinsam kritisiert und nötigenfalls revidiert, wodurch eine Aufklärung der Begriffe und eine Vereinheitlichung der Anschauungen erreicht wurde. Die genannten Autoren bleiben aber gesondert für den Inhalt ihrer Veröffentlichungen verantwortlich.

§ 1. Einleitung.

In früheren Arbeiten (1) haben wir die Konzentrationsfunktion der Viskosität kolloider Lösungen quantitativ untersucht. Es war dabei möglich, die η_r—c_v-Kurve einer großen Zahl sehr verschiedener kolloider Lösungen über ein weit ausgedehntes Konzentrationsgebiet mit Hilfe einiger halb-empirischer Formeln mit zwei Stoffkonstanten richtig zu beschreiben. Auch die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit nichtkolloider Dispersionen (Emulsionen, niedermolekularer Lösungen) ließ sich mit diesen Formeln besonders gut erfassen.

Untenstehend wiederholen wir die von uns angegebene erweiterte 6. Potenz-Formel:

$$\eta_r = \left(1+\frac{2{,}5\,V_0'}{6}c_v\right)^6 \quad \text{a} \qquad V_0 c_v = V_0' c_v (1+V_0' c_v)^{a-1} \quad \text{b} \qquad [1]$$

Hierin ist: η_r = relative Viskosität; c_v = Volumkonzentration des gelösten Stoffes in ccm Substanz pro ccm Lösung; V_0 = Voluminosität bei unendlicher Verdünnung, das ist das Verhältnis zwischen dem experimentell aus der Einsteinschen Formel sich ergebenden scheinbaren, hydrodynamisch wirksamen Volumen φ der dispergierten Teilchen und dem wirklichen Volumen c_v dieser Teilchen in trocknem Zustande; a = viskosimetrischer Gestrecktheitsfaktor; V_0' = die inkonstanten, aus der Anwendung der einfachen 6. Potenz-Formel [1a] sich ergebenden, einen eventuellen Gang aufweisenden V_0-Werte, die mit Hilfe des richtigen a-Wertes [Formel 1b] in konstant bleibende V_0-Werte umgewandelt werden können.

Bei Erhöhung der Konzentration steigt die relative Viskosität weit stärker als proportional V_0 an. Dies wird durch die 6. Potenz-Formel [1a] zum Ausdruck gebracht. Es hat sich dabei aber gezeigt, daß in dem Maße des Viskositätsanstieges noch weitgehende Differenzierungen vorhanden sind. Die Größe des viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktors a aus Formel [1b] trägt diesen Unterschieden Rechnung, indem ein niedriger Wert des Gestrecktheitsfaktors ($a < 1$) eine relativ stärkere, ein hoher Wert ($a > 1$) eine relativ schwächere Viskositätszunahme als der 6. Potenz-Formel [1a] entspricht, angibt.

Für Sole, in welchen kompakte kugelförmige Teilchen angenommen werden, die im allgemeinen einen sehr niedrigen V_0-Wert besitzen (theoretisch gleich 1), ist die Viskositätszunahme in konzentrierter Lösung am stärksten. Der Gestrecktheitsfaktor a bekommt für diese Teilchen den Wert 0. Mit wachsender Teilchenlänge, die einer V_0-Zunahme parallel geht, wird die Viskositätserhöhung in konzentrierter Lösung relativ geringer. Der a-Faktor erhält für diese Lösungen Werte > 0. Für einen Sonderfall mit der bestimmten Gestrecktheit $a = 1$ fällt das Korrektionsglied [1b]

fort, und trifft die einfache 6. Potenzformel [1a] gerade zu. In polymerhomologen Reihen von Kettenpolymeren nimmt im allgemeinen mit steigender Teilchenlänge (zunehmender V_0) der a-Wert stetig zu. Im Verlauf der V_0—a-Kurven sind aber für die verschiedenen Vertreter von polymerhomologen Reihen charakteristische Unterschiede zu verzeichnen.

Der Zweck vorliegender Abhandlung ist nicht in erster Linie die Gültigkeit der Formel [1] durch neue Beispiele zu belegen. Vielmehr wollen wir die physikalisch-chemische Bedeutung des „Gestrecktheitsfaktors" a und den Verlauf des a-Wertes mit steigendem V_0 einer Analyse unterziehen. Erstens werden einige allgemeinere Betrachtungen über die Faktoren, welche bei der Deutung der inneren Reibung in konzentrierter Lösung zu berücksichtigen sind, angestellt. Anschließend soll versucht werden, diese allgemeinen Aussagen für die bis jetzt vorliegenden Beispiele der η_r—c_v-Relation sehr verschiedener Substanzen zu konkretisieren. Zum Schluß folgen einige kritische Bemerkungen über zwei andere, vor kurzem veröffentlichte Viskositäts - Konzentrationsformeln.

Wir benutzen nur die Formel [1]. Die früher ebenfalls von uns angegebene korrigierte Arrhenius-Formel lassen wir weiter außer Betracht. Auch mittels Formel [1] läßt sich eine feine Differenzierung in den a-Werten erreichen, ohne daß sie gewisse Nachteile der korrigierten Arrhenius-Formel zeigt.

§ 2. Allgemeine Betrachtungen über die Viskosität in konzentrierter Lösung und die komplizierte Bedeutung des viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktors.

In sehr verdünnten Lösungen bewegen die dispergierten Teilchen sich frei voneinander und behindern sich gegenseitig nicht. Die spezifische Viskosität einer derartigen Lösung ist die Resultante der hydrodynamisch zur Geltung kommenden Form und Größe der Teilchen sowie der Wechselwirkung zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel. Diese Resultante kommt im V_0-Wert quantitativ zum Ausdruck.

Die starke Viskositätszunahme in konzentrierten Lösungen aber wird durch die Wechselwirkung der dispergierten Teilchen aufeinander verursacht, während auch die Beeinflussung der Lösungsmittelmoleküle durch die gelösten Teilchen sich im Vergleich zur verdünnten Lösung ändern kann. Wenn die Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen ausschließlich hydrodynamischer Natur wäre, könnte man erwarten, daß die Beziehung zwischen V_0 und a, d. h. also die beobachtete Viskositätszunahme in konzentrierter Lösung bei größer werdender Teilchenlänge, für alle polymerhomologen Reihen bei starren Teilchen die gleiche wäre. In Wirklichkeit treten aber prinzipielle Unterschiede im Verlauf der V_0—a-Kurven für verschiedene Substanzen auf, wie aus unseren früheren Arbeiten deutlich hervorgeht. (In Fig. 1 sind schematisch drei typische V_0—a-Kurven angegeben.)

Die Ursache davon ist einleuchtend: im einfachen „Gestrecktheitsfaktor" kommt eine Summe von Wechselwirkungen zum Ausdruck. Darunter sind zu berücksichtigen:

a) die zwischenmolekularen sekundären Kräfte zwischen den dispergierten Teilchen (van der Waals'schen Kräfte):

1. der Orientierungseffekt starrer Dipole, herrührend von der Anwesenheit und der Natur polarer Gruppen auf den Teilchen (abfallend mit r^{-3}; r = Abstand);

2. der Induktionseffekt von Dipolen auf polarisierbare Atomgruppen (abfallend mit r^{-6});

3. die Wechselwirkung der innermolekularen Elektronenbewegung (Dispersionskräfte, London-Kräfte; abfallend mit r^{-6});

b) die Wechselwirkung zwischen dispergierten Teilchen und Lösungsmittelmolekülen:

1. der Einfluß der polaren Natur des Lösungsmittels und der Dispersionskräfte zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel auf die Assoziationstendenz der gelösten Teilchen;

2. die schichtweise Orientierung der Lösungsmittelmoleküle zwischen den dispergierten Teilchen, in Abhängigkeit ihrer polaren Eigenschaften.

Infolge der Betätigung der Faktoren a) und b) besteht in konzentrierten Lösungen:

1. eine Assoziationstendenz der dispergierten Teilchen (Bildung von Haftpunkten);

2. eine Beeinflussung der innermolekularen statistischen Bewegungen kettenförmiger Teilchen als Funktion von Valenzwinkel und Drehbarkeit der Glieder (Knäuelung), und zwar äußert sich diese in:

α) der Form der Knäuel nach Kuhn (2);

β) dem Kompaktheitsgrade des Knäuels (Knäuelvolum) nach Houwink (3);

γ) der Zusammendrückbarkeit des Knäuels nach Houwink und Klaassens (4).

c) eine eventuelle elektrische Ladung der Teilchen;

d) der rein hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen:

1. Begünstigung der Nahordnung und der Einstellung im Strömungsfeld bei länglichen Teilchen;

2. Einfluß der Brown'schen Bewegung auf die Parallellagerung im Strömungsfeld;

3. die Deformation der Knäuel und die Entknäuelung durch das Strömungsgefälle;

e) der Einfluß der Temperatur auf alle obengenannten Faktoren;

f) der Einfluß der Polydispersität des Sols.

Bei dieser erstaunlich großen Zahl der Wechselwirkungen und Einflüsse, auf die besonders Mark (5) hingewiesen hat, muß es als ausgeschlossen betrachtet werden, dem viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktor eine einfache Bedeutung beizulegen. Der anfänglich von uns geprägte Name „viskosimetrischer Gestrecktheitsfaktor" trägt hauptsächlich nur dem Einfluß der unter d) genannten hydrodynamischen Wechselwirkungen Rechnung. Da dieser Name also viel zu beschränkt ist, möchten wir ihn weiterhin nicht mehr gebrauchen, sondern nur vom „a-Faktor" reden.

Auf ähnliche Weise wie die Voluminosität V_0 von Houwink und Klaassens in eine wirkliche Voluminosität V_{0w} und einen Dissipations-(Form-) Faktor D zerlegt worden ist, kann der a-Faktor als eine Resultante eines wirklichen Gestrecktheitsfaktors und eines „Wechselwirkungsfaktors" aufgefaßt werden.

a) Die zwischenmolekularen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes hat man bis jetzt bei der quantitativen Interpretation der Viskositäts-Konzentrationsfunktion im konzentrierten Gebiet zu wenig beachtet. Und doch liefern diese unseres Erachtens einen Hauptbeitrag zur Größe des a-Faktors. In dieser Arbeit wollen wir die Rolle der zwischenmolekularen Kräfte in konzentrierter Lösung besonders hervorheben. Gerade sie sind doch in hohem Maße spezifisch, insbesondere die von der Anwesenheit und der Art permanenter Dipole herrührenden Effekte. Die verschiedenen polymerhomologen Reihen, deren Vertreter bis ins konzentrierte Gebiet viskosimetriert sind, unterscheiden sich durch die Polarität und die Polarisierbarkeit der Atomgruppierungen in ihren Molekülen, und man kann die Hoffnung haben, den verschiedenen Verlauf der V_0—a-Kurven, wie er in Fig. 1 schematisiert ist, durch die Hineinbeziehung der zwischenmolekularen Kräfte und der Kräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel (Faktor d) wenigstens qualitativ verständlich zu machen.

Bei den zwischenmolekularen Kräften wird besonders das resultierende Anziehungspotential der polaren Gruppen (OH, COOH, NO_2, NH_2, CO, $CONH_2$, CONH usw.) zu betrachten sein. Allerdings sollte man bei der Interpretation der Befunde vorsichtig vorgehen, da konstitutive Verhältnisse die Annäherungsmöglichkeit der polaren Gruppen ungünstig beeinflussen können, so daß der Dispersionseffekt der unpolaren Gruppen dann in den Vordergrund tritt. Außerdem hat man, um die Molekülmomente zu erhalten, die Gruppenmomente vektoriell zu addieren, wobei für große Moleküle mit innerer Beweglichkeit die freie Drehbarkeit eine große Rolle spielt.

Die Assoziationen der dispergierten Teilchen als Folge der van der Waals'schen Kräfte sind als zeitlich und räumlich wechselnde Gruppierungen zu betrachten, die das ganze System als ein Gerüst durchziehen. Bestimmte Haftstellen bleiben daher nicht längere Zeit bestehen, sondern werden von der Wärmebewegung wieder rasch zerstört unter Ausbildung von neuen Gruppenverbänden. Auch bei der viskosimetrischen Untersuchung des Systems werden die Haftstellen teilweise einer Auflösung unter dem Einfluß der Scherkräfte unterliegen.

Kuhn (6) hat bekanntlich auch das Problem der Viskosität hochpolymerer Substanzen in konzentrierter Lösung als eine Folge von der Beanspruchung verschiedener Zusammenhaltsmechanismen durch die Strömung entwickelt. Es ist wahrscheinlich, daß bei den Hochpolymeren mehrere Bindungsmechanismen, die jede durch bestimmte Elastizitätsmodule und Relaxationszeiten gekennzeichnet sind, zusammenwirken. Wenn die Zusammenhaltsmechanismen durch die hydrodynamischen Scherkräfte bis nahe an oder über ihre Zerreißgrenze beansprucht werden, ist das Auftreten von Strukturviskosität zu erwarten (dieser Anteil der Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz ist von dem Richteffekt länglicher Teilchen zu unterscheiden. Es dürfen für die Berechnung der Konstanten nur Viskositätsmessungen verwertet werden, bei denen diese Art Strukturviskosität durch hinreichend niedriges Geschwindigkeitsgefälle ausgeschaltet worden ist).

Auch Goodeve (7) hat neuerdings einen Versuch zur Aufstellung einer allgemeinen Theorie der Viskosität und der Thixotropie gemacht unter Betonung der Haftstellen („links") zwischen den dispergierten Teilchen.

Es fehlte jedoch bis heute an einer konkreten Anwendung dieser Auffassungen bei der Analyse

der Viskositäts-Konzentrationsfunktion von bestimmten experimentellen Beispielen. Wie vorher schon bemerkt, werden wir im folgenden die gesammelten Ergebnisse über den Verlauf der V_0—a-Kurven sehr verschiedener Stoffe mit Hilfe dieser Vorstellungen zu deuten versuchen.

Auch die statistische Knäuelungstendenz wird beeinflußt von der Größe der zwischenmolekularen Kräfte (hier als „innermolekulare" Kräfte zwischen den Gliedern eines geknäuelten Kettenmoleküls in die Erscheinung tretend) und von der Wechselwirkung zwischen den Kettengliedern und den Molekülen des Lösungsmittels. Bei völlig freier Drehbarkeit würde die Viskosität (η_{sp}/c_v) nach Kuhn mit $N^{0,5}$ ansteigen, wobei N die Kettengliederzahl ist. Wenn man aber gewisse Raumerfüllungsfaktoren in Betracht zieht, kann der Exponent von N bis 0,8—0,9 ansteigen. Kuhn sagt weiter, daß durch Solvatation der Fadenmoleküle mit dem Lösungsmittel oder durch Assoziation einzelner Teile des Fadenmoleküls mit sich selbst weitere Störungen der idealen Knäuelung und individuelle Effekte herbeigeführt werden können. Tatsächlich kommen nach Houwink (3) noch höhere Exponenten vor. So zeigen z. B. bestimmte Polyester in polaren Lösungsmitteln den Exponent 0,6, bilden also Knäuel von der fast theoretischen Kompaktheit, während Kautschuk in Benzol den Exponent 1,6 zeigt, also viel lockerere voluminösere Knäuel bildet.

Von Houwink und Klaassens werden in Mitt. V (siehe dieses Heft S. 160) die Knäuelungstendenz und insbesondere die Zusammendrückbarkeit der Knäuel als ausschließlich bestimmende Faktoren für das viskosimetrische Verhalten in konzentrierter Lösung betrachtet. Ebenso wie das Knäuelvolum wird auch die Zusammendrückbarkeit der Knäuel durch die zwischenmolekularen Kräfte beherrscht. Die Viskositätserscheinungen sind gedanklich auf der Grundlage von Unterschieden in Zusammendrückbarkeit der Knäuel zu beschreiben, werden aber molekularphysikalisch wohl eine Folge der unter a) und b) behandelten zwischenmolekularen Kräfte sein.

Houwink und Klaassens unterstellen für alle Arten Kettenmoleküle eine völlig kugelige Knäuelform in Lösung. Nach ihnen wäre also unser Name „Gestrecktheitsfaktor" sinnlos, da sogar die höchstgliedrigen Ketten keine gestreckte Gestalt besitzen sollen. Es ist nicht klar, weshalb diese Annahme zwingend notwendig ist, da doch Kuhn selbst ausdrücklich bemerkt, daß seine regellosen statistischen Knäuel keineswegs kugelförmig sind, sondern daß ihre Querdimensionen weit geringer sind als ihre Längsdimensionen (verbogene Ellipsoide). Erscheinungen wie Strömungsdoppelbrechung ließen sich bei kugeligen Knäueln schwer deuten, oder man müßte eine starke Abhängigkeit der Knäuelform vom Strömungsgefälle annehmen. Eine ellipsoidische Verformung ihrer geknäuelten Kugel wird aber anscheinend von Houwink und Klaassens abgelehnt.

b) Die van der Waals'schen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes in konzentrierter Lösung werden stark von der polaren Natur des Lösungsmittels beeinflußt. Daher ist das Studium des Lösungsmitteleinflusses auf V_0 und a eines und desselben Stoffes besonders wichtig. Umgekehrt können die dispergierten Teilchen, speziell wenn es sich um Kettenpolymere handelt, die Struktur des Lösungsmittels ändern, indem z. B. eine dünne Schicht adsorbierter Flüssigkeitsmoleküle zwischen zwei Kettenmolekülen als Folge ihrer besonderen sterischen Lage orientiert werden kann.

Im allgemeinen wird es schwer im voraus zu entscheiden sein, ob sich in einer konzentrierten Lösung vorwiegend Assoziate (oder statistische Vernetzungen) oder Solvate oder Assoziate von Solvaten ausbilden werden. Hierfür sind nicht nur die Dipolmomente der beteiligten Stoffe, sondern auch ihre Polarisierbarkeiten und ihre Raumerfüllung ausschlaggebend.

Das Problem der entassoziierenden Wirkung von Lösungsmitteln kann man mit der von Steurer (8) für Äthylzellulose angewendeten osmotischen Methode experimentell untersuchen. Man muß aber wohl berücksichtigen, daß der Unterschied zwischen den Lösungsmitteln („gute" und „schlechte") doch nur ein stufenweiser ist, und daß in sehr konzentrierten Lösungen, wo die zwischenmolekularen Kräfte (Faktor a) voll zur Auswirkung kommen können, der Einfluß des Lösungsmittels in den Hintergrund treten kann.

Takei und Erbring (9) haben kürzlich eine Korrelation zwischen den V_0- und a-Werten, die in verschiedenen Lösungsmitteln für Azetylzellulose erhalten werden, mit der Größe des Mollschen Ausdrucks $\mu^2/\varepsilon\sigma$ feststellen können (μ = Dipolmoment, ε = Dielektrische Konstante, σ = Oberflächenspannung). Erbring (10) weist aber darauf hin, daß die nach der osmotischen und der dielektrischen Methode erhaltenen Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation und der Solvatation nicht vergleichbar sind, da bei diesen beiden Methoden verschiedene Effekte gemessen werden.

d) Es ist deutlich, daß die rein hydrodynamischen Einflüsse von den anderen Faktoren

überlagert und in spezifischer Weise geändert werden können. Man darf aber niemals aus dem Auge verlieren, daß kugelige Teilchen aus hydrodynamischen Gründen in konzentrierter Lösung prinzipiell zu einer relativ stärkeren Viskositätszunahme führen wie Gebilde von gestreckterer Form, die in konzentrierter Lösung einer Nahordnung (47) und einer Orientierung in der Fließrichtung unterliegen können (vgl. die Betrachtungen von Houwink und Klaassens über die Energie-Dissipation, Mitt. III).

Umgekehrt können die anderen Faktoren auch von der Fließbewegung beeinflußt werden, so z. B. die Knäuelung. Eine Deformation der Knäuel, sogar eine mehr oder weniger weitgehende Entknäuelung beim Strömen ist nicht auszuschließen.

e) Der Temperatureinfluß auf die Viskosität in konzentrierter Lösung ist sehr wichtig, zugleich aber besonders kompliziert. Am meisten werden die Orientierungseffekte permanenter Dipole von der Temperatur geändert. Wir sind aber noch nicht in der Lage, den Temperatureinfluß auf V_0 und a eindeutig zu erklären.

f) Die Polydispersität des Sols ist ohne Zweifel von großem Einfluß auf die Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung. Im allgemeinen liegen nur verhältnismäßig wenig exakte Angaben über die Homogenität der untersuchten Lösungen vor, so daß genaue Aussagen über den Einfluß dieses Faktors in konzentrierter Lösung nicht gemacht werden können. Es muß aber durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die im folgenden zu besprechenden V_0—a-Kurven von der Polydispersität der Lösungen etwas modifiziert worden sind. In letzter Zeit hat Eilers (11) bemerkenswerte Betrachtungen über den Einfluß der Homogenität von Emulsionen auf die Viskositätszunahme entwickelt, auf die wir weiter unten zurückkommen.

§ 3. Die verschiedenen Typen der V_0—a-Kurven.

Nach diesen allgemeinen Ausführungen versuchen wir an Hand der schematischen Fig. 1 die in der Praxis tatsächlich beobachteten V_0—a-Kurven verschiedener hochpolymerer Substanzen zu interpretieren. Angesichts der großen Zahl der möglichen Einflüsse ist es klar, daß man keine absoluten Aussagen machen, sondern nur die Wahrscheinlichkeit des Vorwaltens eines gewissen Faktors betonen kann.

Lösungen, in welchen kugelige Teilchen kompakter Struktur angenommen werden, die eine wenig von der Einheit abweichende Voluminosität V_0 besitzen, zeigen alle den gleichen Wert des „Gestrecktheitsfaktors", nämlich 0 (oder etwas negativ, z. B. — 0,05). Dies weist darauf hin, daß die hydrodynamischen Verhältnisse bei diesen runden Teilchen weitaus überwiegen und daß spezifische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel stark zurücktreten. Dieses Ergebnis wird auch verständlich, wenn man die relativ geringe Berührungsmöglichkeit bei diesen Teilchen, verglichen mit der der schlangenartig geknäuelten Ketten der Hochpolymeren, ins Auge faßt.

Jetzt betrachten wir Teilchen mit zunehmendem V_0. Ein größeres V_0 kann auf dreierlei Weise entstehen: 1. wenn runde Teilchen eine schwammartige hohle Struktur haben, 2. wenn die Teilchen eine anisodiametrische Form haben, 3. wenn anisodiametrische Teilchen außerdem eine lockere Struktur besitzen, wie z. B. die Knäuel. Im ersten Falle ist zu erwarten, daß der a-Wert, trotz des höheren V_0-Wertes, gleich 0 bleiben wird. In den beiden anderen Fällen steigt der a-Wert im allgemeinen mit steigendem V_0. Diese letzten Fälle sind für uns am interessantesten. Sie sind verwirklicht in den polymerhomologen Reihen von Kettenpolymeren.

In solchen Reihen nimmt bei steigender Teilchenlänge auch V_0 stetig zu. Aus hydrodynamischen Erwägungen geht hervor, daß in konzentrierten Lösungen von längeren Teilchen die Viskositätszunahme im allgemeinen relativ geringer sein wird als bei kürzeren und a fortiori als bei runden Teilchen (vgl. Houwink und Klaassens in Mitt. III). Bei zunehmendem V_0 wird a also im allgemeinen ebenfalls zunehmen. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, steigt bis zu einem V_0-Werte von etwa 10 bis 20 der a-Wert tatsächlich stark an. Im weiteren Verlauf der V_0—a-Kurve treten aber, wie schon öfters bemerkt und aus Fig. 1 deutlich ersichtlich ist, spezifische Verschieden-

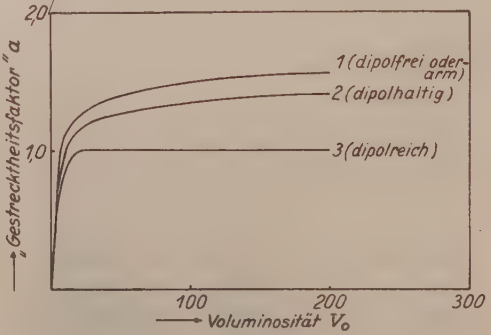


Fig. 1. Schematische Darstellung einiger typischer V_0—a-Kurven.

heiten auf. In Fig. 1 sind nur 3 Kurven gezeichnet; es gibt aber Übergänge aller Art zwischen diesen Typen. Man kennt Fälle, in denen die a-Werte zwar weniger stark, aber immerhin noch stetig mit den V_0-Werten anwachsen (Kurven 1 und 2, Fig. 1). Hier ist die Viskositätszunahme bei größerem V_0 also immer noch relativ geringer als bei kleinerem V_0. Daneben gibt es aber auch Hochpolymere, bei denen die a-Werte oberhalb eines gewissen V_0 (etwa 20) praktisch konstant bleiben, und zwar auf einem weit niedrigeren Niveau (im Mittel etwa $a = 1$). Bei diesen Substanzen wird die Viskositätszunahme also bei wachsendem V_0 relativ nicht schwächer, wie bei den vorigen Gruppen, sondern bleibt gleich stark wie bei einem V_0 von etwa 20. In diesem letzten Falle muß man also annehmen, daß bei länger werdenden Teilchen offenbar zwischenmolekulare Kräfte auftreten, die der strömungsfördernden Wirkung der Längenzunahme entgegenwirken und sie sogar gerade kompensieren (konstant bleibender a-Wert).

Es ist angebracht, für dieses Verhalten die mit der Zunahme der Kettengliederzahl wachsende Neigung zur Bildung von Assoziationen in konzentrierter Lösung verantwortlich zu machen. Diese Assoziationstendenz wird bei Teilchen mit stark polaren Gruppen besonders ausgeprägt sein. Auch die Viskositätssteigerung durch polare geschichtete Orientierung von Lösungsmittelmolekülen zwischen Teilen von Kettenmolekülen trägt zu diesem Effekte bei. Die V_0—a-Kurve vom Typus 3 wird tatsächlich bei Substanzen mit stark mit Dipolen besetzten Fadenmolekülen gefunden, wie Zellulose, Nitrozellulose, Azetylzellulose, Zellulosexanthogenat, Eiweißstoffe usw.

In unserer Mitt. II und IV hatten wir die zu dieser Gruppe gehörigen Hochpolymeren als „Mizellkolloide" gedeutet, unter der Annahme, daß sie in konzentrierter Lösung zu „Mizell"-Bildung neigen würden. Diese Auffassung muß jetzt in dem Sinne korrigiert werden, daß in konzentrierten Lösungen dieser Hochpolymeren durch die zwischenmolekularen Kräfte viele Haftstellen zwischen den Kettenmolekülen gebildet werden können, die gegebenenfalls zu einer weitgehenden Aggregatbildung führen können. Die eventuell gebildeten ungeordneten Assoziationen möchten wir aber nicht als „Mizellen" bezeichnen, indem wir den Mizellbegriff nur für Teilchen mit röntgenographisch als kristallin erwiesener Struktur reservieren (gittermäßig-geordnete Aggregation).

Im Sinne des obigen Gedankenganges werden Teilchen mit wenigeren oder schwächeren polaren Gruppen Anlaß zu einer V_0—a-Kurve analog Kurve 2 aus Fig. 1 geben, während dipolfreie Teilchen eine V_0—a-Funktion gemäß Kurve 1 aus Fig. 1 zeigen. Dieser letzte Fall kann auch bei dipolhaltigen Teilchen auftreten, wenn die Dipole sehr schwach oder in ihrer gegenseitigen Wechselwirkung sterisch abgeschirmt sind, z. B. durch längere Seitenketten der Fadenmoleküle oder durch Esterbildung von Karbonsäuren.

Die zu den letzten Gruppen (Kurve 1 und 2) gehörigen Hochpolymeren wurden früher von uns schon als „Molekülkolloide" erkannt, womit also gemeint ist, daß ihre Wechselwirkung in konzentrierter Lösung in weit geringerem Maße zu Aggregatbildung führt. Unter anderem sind die Polystyrole Beispiele dieser Gruppe Hochpolymerer.

Allerdings bleibt noch die zweite Erklärungsweise für das Vorkommen der verschiedenen Typen V_0—a-Kurven bestehen, welche die Änderungen in der Knäuelstruktur, insbesondere die Unterschiede in der Zusammendrückbarkeit der Knäuel nach Houwink und Klaassens, als Ursache der Viskositätserscheinungen in konzentrierter Lösung betrachtet. Hochpolymere mit relativ kompakten Knäueln, die am wenigsten zusammendrückbar oder ellipsoidisch deformierbar sind, würden zu einer V_0—a-Kurve vom Typus 3 aus Fig. 1 führen. Hochpolymere mit lockeren, leicht zusammendrückbaren oder in der Längsrichtung deformierbaren Knäueln dagegen würden zu einer relativ geringeren Viskositätszunahme in konzentrierter Lösung gemäß Kurve 1 oder 2 aus Fig. 1 Anlaß geben.

Für die prinzipiellen Unterschiede im Kompaktheitsgrad der Knäuel müssen aber ohne Zweifel, wie oben schon bemerkt wurde, die polaren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gliedern des geknäuelten Fadenmoleküls und zwischen diesen Gliedern und den Lösungsmitteldipolen verantwortlich gemacht werden, während die polaren Kräfte sich auch bei der Wechselwirkung zwischen den Knäueln betätigen werden. Letzten Endes bedingen also doch die polaren Eigenschaften der dispergierten Teilchen und des Lösungsmittels (neben den hydrodynamischen Faktoren) das Maß des Viskositätsanstieges in konzentrierter Lösung bei steigender Kettengliederzahl.

§ 4. V_0 und a bei runden Teilchen.

Als Beispiel eines nicht-kolloiden Systems mit kompakten runden Teilchen haben wir in Mitt. IV die von Sibree (12) untersuchten Paraffinölemulsionen behandelt (50—75 Vol.-Proz.). Für V_0 wurde im Mittel 0,97 gefunden, für a bei

drei verschiedenen Emulsionen 0,03 bzw. — 0,08 und — 0,04.

Als weitere Beispiele geben wir jetzt zwei von Eilers (11) über ein sehr ausgedehntes Konzentrationsgebiet gemessene Reihen von Bitumenemulsionen, deren Ergebnisse in Tabelle I verwertet sind. Außerdem sind in Tabelle II die Messungen von Rhodes und Fairfield Smith (13) an Kautschuklatex und die daraus berechneten V_0- und a-Werte angeführt. Für die Bitumenemulsion mit Teilchen $< 10\,\mu$ (Albinobitumen) ist $V_0 = 0{,}93$ und $a = -0{,}08$, für die Emulsion mit Teilchen $< 5\,\mu$ (Venezuelabitumen) ist $V_0 = 0{,}99$ und $a = -0{,}05$. Die Latexkügelchen besitzen ein V_0 von 1,02 und einen a-Wert von — 0,05. Unsere Formel [1] beschreibt die η_r—c_v-Funktion dieser Systeme besonders gut[1]).

Tabelle I. Materialkonstanten für Bitumenemulsionen nach Eilers (11).

c_v in ccm pro ccm Lösung	ηr	V_0
Emulsion A (Albinobitumen, Teilchen $< 10\,\mu$)		
		$a = -0{,}08$
0,105	1,26	0,82
0,196	1,78	0,98
0,205	1,92	1,03
0,304	2,56	0,93
0,412	4,27	0,92
0,461	5,73	0,93
0,508	7,95	0,93
0,566	11,6	0,92
0,566	13,6	0,94
0,618	22,5	0,93
0,618	23,8	0,94
0,618	22,8	0,94
0,639	29,7	0,93
0,639	32,5	0,94
0,639	30,0	0,93
0,648	31,6	0,92
0,667	44,2	0,93
0,669	46,7	0,93
0,669	44,6	0,93
0,698	79,5	0,93
0,699	84	0,94
0,707	115	0,94
0,707	101	0,93
	Mittelwert	0,93
Emulsion B (Venezuelabitumen, Teilchen $< 5\,\mu$)		
		$a = -0{,}05$
0,459	6,5	0,99
0,459	6,9	1,00
0,582	18,2	0,98
0,582	17,7	0,98
0,677	69,2	0,99
0,677	71,4	0,99
	Mittelwert	0,99

[1]) Die drei ersten Konzentrationen der Tabellen I und II zeigen unsystematische Schwankungen. Auch mit der Formel von Eilers (siehe § 7) weichen diese Punkte ab.

Tabelle II. Materialkonstanten von Kautschuklatex nach Rhodes und Fairfield Smith (13). Teilchen etwa 1 bis 3 μ.

c_v in ccm pro ccm Lösung	ηr	V_0
		$a = -0{,}05$
0,05137	1,222	1,46
0,0978	1,324	1,05
0,1164	1,472	1,17
0,1448	1,519	1,01
0,1600	1,556	0,96
0,1914	1,750	0,98
0,2053	1,889	1,02
0,2140	1,945	1,02
0,2255	2,084	1,04
0,2395	2,204	1,04
0,2757	2,454	1,00
0,2988	2,741	1,01
0,3218	3,028	1,00
0,3271	3,204	1,02
0,3748	4,389	1,04
0,3862	4,648	1,04
0,4079	5,204	1,02
0,4262	5,668	1,02
0,4506	6,435	1,00
0,4780	8,408	1,02
0,4999	10,120	1,02
0,5200	11,362	1,01
0,5339	12,761	1,01
0,5539	15,390	1,01
0,5698	18,232	1,01
0,5873	21,945	1,00
0,6007	30,46	1,02
0,6187	38,15	1,02
0,6363	48,07	1,02
0,6449	52,50	1,01
0,6875	147,7	1,03
	Mittelwert	1,02

In Mitt. I und II war gefunden worden, daß für als rund und kompakt betrachtete Phenol- und Trikresolformaldehyd-Harze der a-Wert genau $= 0$ war. Es zeigt sich aber jetzt, daß der absolute Nullwert des „Gestrecktheitsfaktors" etwas niedriger bei etwa — 0,05 bis — 0,10 liegt.

In Mitt. I wurden ebenfalls mehrere Beispiele gefunden von kolloiden Systemen mit kompakten, fast runden Teilchen, und zwar Phenolformaldehydharz in Azeton ($V_0 = 1{,}33$; $a = 0$), Trikresolformaldehydharz in Azeton ($V_0 = 0{,}94$, $a = 0$ für ein während 20 Min., $V_0 = 1{,}40$, $a = 0$ für ein während 90 Min. polymerisiertes Harz), nach Messungen von Klaassens und Houwink (14). Weiter ein Schwefelsol von Odén (15) mit $V_0 = 1{,}75$ und $a = 0$.

Die V_0-Werte der beiden letzten Beispiele, die 40 bzw. 75 Proz. größer als die Einheit sind, geben schon einen Hinweis auf eine nicht völlig kompakte Struktur dieser runden Teilchen.

Für das globuläre (Sphäro-) Protein Pseudoglobulin wurde in Mitt. IV ein a-Wert von 0,1 bei

einer V_0 von 3,4 gefunden. Diese Werte deuten auf eine fast runde, etwas schwammartige Teilchengestalt, wie sie für die Globuline bekanntlich schon angenommen wurde.

Der Einfluß einer elektrischen Ladung, Faktor e aus § 2, auf V_0 und a läßt sich schön feststellen an den Messungen von von Buzágh und Erényi (16) an wässerigen Quarzsuspensionen. Die Viskositäts-Konzentrationskurven dieser Suspensionen wurden über ein großes Konzentrationsgebiet bestimmt für rein-wässerige Suspensionen, in denen die Quarzteilchen stark elektrisch aufgeladen sind, und für Suspensionen mit 100 m Mol/Liter $BaCl_2$, in denen die Quarzteilchen völlig entladen sind. Tabelle III enthält die V_0- und a-Werte für beide Arten Suspensionen, jede mit Quarzteilchen zunehmender Größe von 0,8 bis 14,7 μ Durchmesser.

Tabelle III. Materialkonstanten für Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades nach v. Buzágh und Erényi (16). (Spez. Gew. des Quarzes 2,65.)

Dispersionsmittel	Durchmesser der Teilchen in μ	V_0	a
Reines Wasser .	0,8	1,65	—1,1
	1,2	1,43	—0,7
	2,4	1,40	—0,1
	4,8	1,25	—0,4
	7,6	1,16	0,0
	11,8	1,13	0,0
	14,7	1,03	0,0
Wasser mit 100 mMol/L. $BaCl_2$	0,8	6,93	2,0
	1,2	4,95	2,0
	2,4	3,85	2,2
	4,8	3,09	2,0
	7,6	2,18	2,0
	11,8	1,94	2,0
	14,7	1,90	2,0

Ein Sol mit geladenen Teilchen zeigt bekanntlich schon in niedrigen Konzentrationen eine höhere relative Viskosität, also einen höheren V_0-Wert (v. Smoluchowski, elektroviskoser Effekt). Je kleiner der Durchmesser der Teilchen ist, je höher ist das V_0, wie aus Tabelle III deutlich hervorgeht. Daneben zeigt sich aber auch, daß der a-Faktor für die geladenen Teilchen stark negativ werden kann, und zwar um so negativer, je kleiner die runden geladenen Teilchen sind. In konzentrierter Lösung bedingt eine elektrische Ladung bei kleinen runden Teilchen also eine besonders starke Viskositätszunahme. Bei größeren Teilchen ist diese viskositätserhöhende Wirkung offenbar weniger stark ausgeprägt und nähert sich dem normalen Effekt für ungeladene runde Teilchen ($a = 0$).

Bei den entladenen Teilchen treten nach v. Buzágh starke Aggregationen auf. V_0 ist infolgedessen größer, und zwar für die kleinen Quarzteilchen in stärkerem Maße als für die gröberen. Die Viskositätszunahme in konzentrierter Lösung ist außerordentlich gering, der a-Wert also extrem hoch (bis 2,0). Diese letzte Erscheinung ist nicht einfach zu deuten, wird aber wohl mit den Eigenschaften der Aggregate zusammenhängen.

§ 5. V_0 und a bei Kettenpolymeren.

In § 3 sind die Haupttypen der V_0—a-Kurven schon kurz behandelt worden. Wir untersuchen jetzt den Verlauf der V_0—a-Relation für einige konkrete Beispiele.

a) V_0—a-Funktion nach Kurve 1, Fig. 1. Als Beispiele dieser Art Kettenpolymerer wurden in Mitt. I und II schon die Polyoxyäthylene, gelöst in Dioxan, und die Polystyrole, gelöst in Benzol und in Tetralin, gefunden [berechnet nach Messungen von Staudinger (17)]. Weitere Vertreter dieser Gruppe sind die in Mitt. IV diskutierten Poly-ω-Oxydekansäuren, gelöst in symm. Tetrachloräthan, nach Messungen von Kraemer und van Natta (18). In Tabelle IV geben wir nochmals eine Übersicht über die V_0- und die zugehörigen a-Werte dieser Hochpolymeren. Siehe auch Fig. 2.

Tabelle IV. Materialkonstanten von Polyoxyäthylen nach Staudinger (17), Polystyrol nach Staudinger (17) und Poly-ω-Oxydekansäure nach Kraemer und van Natta (18).

MG des Polymers	V_0	a
Polyoxyäthylen in Dioxan, 20° C		
6 400	7,8	1,25
13 000	16,2	1,35
Polystyrol in Benzol, 20° C		
2 400	2,65	0,48
7 500	5,59	0,92
Polystyrol in Tetralin, 20° C		
23 000	15,4	1,234
120 000	81,6	1,478
Poly-ω-Oxydekansäure in symm. Tetrachloräthan 25° C		
780	3,88	0,74
1 710	5,93	1,10
5 670	14,9	1,24
9 330	22,1	1,29
25 200	64,0	1,48

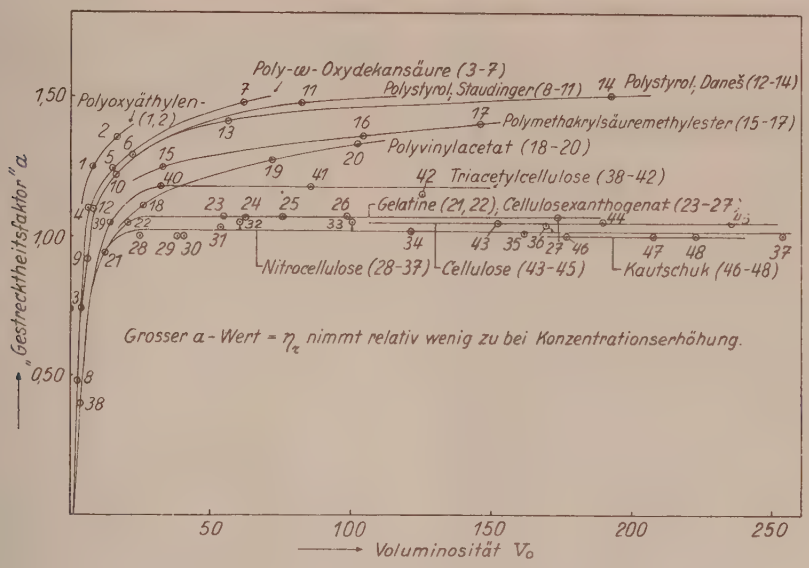


Fig. 2. V_0—a-Funktion bei verschiedenen polymerhomologen Reihen.

Genaue Viskositätsmessungen an Polystyrolen in Benzol bei verschiedenen Temperaturen verdanken wir weiter Daneš (19). In Tabelle V sind die V_0- und a-Werte für die drei von ihm untersuchten Polystyrolfraktionen mit MG 5000, 50000 bzw. 100000, bei 15, 25, 45 und 65° C zusammengestellt. Die V_0-Werte der einzelnen Produkte bleiben bei allen Temperaturen völlig konstant. In § 7 kommen wir auf diesen Punkt zurück. Die a-Werte zeigen für jedes Polymer bei Temperaturerhöhung eine sehr leicht steigende Tendenz.

Tabelle V. Materialkonstanten von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen nach Daneš (19).

MG des Polymers	Temp. °C	V_0 Formel [1]	a Formel [1]	k Formel [2]	a Formel [2]
		Polystyrol NP_2			
± 5 000	15	7,50	1,095	0,151	0
	25	7,40	1,10	0,149	0
	45	7,25	1,105	0,142	0
	65	7,10	1,12	0,136	0
		Polystyrol MA_{24}			
± 50 000	15	55,7	1,40	1,15	0,126
	25	55,7	1,41	1,145	0,137
	45	55,3	1,42	1,12	0,145
	65	55,6	1,46	1,10	0,155
		Polystyrol HF_2			
± 100 000	15	192,4	1,49	3,96	0,155
	25	192,2	1,50	3,93	0,168
	45	191,5	1,50	3,86	0,180
	65	192,6	1,53	3,80	0,190

Die V_0—a-Kurve der von Staudinger gemessenen Polystyrolreihe deckt sich recht gut mit der der von Daneš untersuchten polymerhomologen Reihe, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Die V_0—a-Kurve liegt für die Staudinger'schen Polystyrole bei den höchstpolymeren Produkten etwas höher wie bei den Polystyrolen von Daneš. Die Erklärung für diese Tatsache liegt sehr wahrscheinlich in der Strukturviskosität der betreffenden Lösungen begründet. Daher sind die relativen Viskositäten bei dem von Staudinger angegebenen Geschwindigkeitsgefälle (Gf. = 500) etwas niedriger wie die auf Gf. = 0 extrapolierten Viskositäten. Der a-Wert berechnet sich dadurch etwas zu hoch. Es ist bemerkenswert, daß die Staudinger'schen Polystyrole bei gegebenem V_0 ein weit höheres MG. besitzen wie die Polymerisationsprodukte von Daneš. Staudinger hat aber später mehrfach bemerkt, daß seine Polystyrole stark verzweigt waren, welcher Umstand diese Erscheinung erklärt.

Der beobachtete Verlauf der V_0—a-Kurven gibt zu den folgenden Betrachtungen über die in diesen Systemen herrschenden Wechselwirkungen Anlaß. Die Polyoxyäthylenketten besitzen nur schwache polare Atomgruppierungen. Außerdem ist das benutzte Lösungsmittel Dioxan ganz dipolfrei. Es kommen also nur Dispersionskräfte als zwischenmolekulare Kräfte in Betracht, die nur zur Bildung sehr rasch vergänglicher Haftstellen, und dann vielleicht nur noch in sehr konzentrierten Lösungen, veranlassen können. Daher

kann die ausrichtende Wirkung der Scherkraft bei Zunahme der Kettengliederzahl überwiegend zur Geltung kommen und die Viskosität bei Konzentrationserhöhung relativ immer schwächer ansteigen (stetige Zunahme von a mit V_0).

Für Polystyrol in Benzol gilt Gleiches. Hier liegt allerdings noch eine zweite Ursache für die relativ geringere Viskositätszunahme bei Zunahme der Kettengliederzahl vor. Nach Abschätzungen von de Boer (20) werden in reinem Benzol die Ringebenen sich energetisch bevorzugt parallel stellen, also eine Art Schwarmbildung zeigen. Nach diesem Autor dürften in Polystyrol die Benzolringe wahrscheinlich ebenfalls eine derartige Parallelstellung einnehmen. Durch diese Wechselwirkung der Dispersionskräfte ist es durchaus denkbar, daß die freie Drehbarkeit und Biegsamkeit der Polymethylenkette stark erniedrigt wird, so daß die Fadenmoleküle eine gestrecktere Form annehmen werden. Als Folge dieser zwei Ursachen: Zusammenhalt der Haftpunkte nur durch Dispersionskräfte, gestrecktere Form des Moleküls, ist der stetig steigende a-Wert in der Polystyrolreihe zu verstehen. Außerdem kommen nach Staudinger in den von ihm untersuchten Polystyrolen Seitenketten und Verzweigungen vor. Dadurch werden die Hauptketten sich noch weniger nähern und in Wechselwirkung miteinander treten können.

Bei den Poly-ω-Oxydekansäuren sind wohl stark polare und polarisierbare Gruppen anwesend (CH_2OH, COOC, COOH), aber die „Konzentration" dieser Gruppen ist verhältnismäßig niedrig, da auf je 10 C-Atome einer Kette nur eine Estergruppe und auf die ganze Kette nur eine Alkohol- und eine Karboxylgruppe vorkommen. Die polare Wechselwirkung zwischen den Ketten ist daher nur beschränkt. [Über Polarisation und Dipolmoment der polymeren ω-Oxydekansäuren, als Funktion des Polymerisationsgrades, vgl. Bridgman (21)].

b) V_0—a-Funktion nach Kurve 2, Fig. 1. Von dieser Gruppe behandeln wir die folgenden Vertreter: Polyvinylazetat (gelöst in Butylazetat), nach Messungen von Wehr (22), und Polymethakrylsäuremethylester (gelöst in Chloroform), nach Messungen von Schulz und Blaschke (23), berechnet nach Bredée (24). In Tabelle VI sind die betreffenden V_0- und a-Werte angegeben. Siehe ebenfalls Fig. 2.

Aus dem Verlauf der V_0—a-Kurve (Fig. 2) geht hervor, daß bei den Polyvinylazetaten und den Polymethakrylsäuremethylestern die Zahl der polaren Gruppen auf den Teilchen viel größer ist. Die zwischenmolekularen Kräfte können daher

Tabelle VI. Materialkonstanten von Polyvinylazetat nach Wehr (22) und Polymethakrylsäuremethylester nach Schulz und Blaschke (23) und Bredée (24).

Bezeichnung	V_0	a
Polyvinylazetat in Butylazetat, 20° C		
Mowilith H	25,5	1,107
Mowilith 115	71,0	1,274
Mowilith HX	101,5	1,337
Polymethakrylsäuremethylester in Chloroform, 20° C		
I. unfrakt.	9,79	1,20
II. unfrakt.	32,4	1,25
III. unfrakt.	103,7	1,35
IV. unfrakt.	145,0	1,40

stärker sein als bei den Vertretern der vorigen Gruppe. Die Anziehungseffekte der Dipole werden aber bei diesen Estern durch die CH_3-Gruppe abgeschirmt, so daß sie nicht voll zur Geltung kommen können, wie bei unsubstituierten COOH-Gruppen. Die geringere Wechselwirkung zwischen Estergruppen im Vergleich mit Karboxylgruppen geht auch aus der Tatsache hervor, daß die bekannte Bildung von Doppelmolekülen bei Karbonsäuren durch eine Veresterung der COOH-Gruppe vollständig verloren geht. Neben der sterischen Abschirmung des Dipolfeldes durch die CH_3-Gruppe spielt auch das Fehlen von Wasserstoffbindungen bei den Estern eine Rolle.

c) V_0—a-Funktion nach Kurve 3, Fig. 1. Zu dieser Gruppe gehören die meisten der „natürlichen" Hochpolymeren und ihrer Abkömmlinge, insbesondere die große Gruppe der Zellulose und ihrer Derivate. Auch die fibrillären (linearen) Proteine mit ihrer ausgesprochen polaren Natur und Neigung zur Aggregatbildung sind zu diesem Typus zu rechnen, obgleich eine Entscheidung auf Grund der V_0—a-Kurve bisweilen ziemlich schwierig ist, da die V_0-Werte meistens ziemlich niedrig bleiben und keine richtigen polymerhomologen Reihen dieser Stoffe bekannt sind.

In unseren Mitt. I und II haben wir schon die V_0—a-Kurven der folgenden polymerhomologen Reihen verwertet: native Zellulosen (gelöst in Kupferoxydammoniak), Nitrozellulosen (gelöst in Azeton), alle nach Messungen von Fikentscher und Mark (25 und 26) und Zellulosexanthogenate (gelöst in 7 Proz. NaOH), nach Messungen von Bredée und de Booys (27). Später hat Wehr (22) die viskosimetrischen Konstanten einer großen Reihe Nitrozellulosen (gelöst in Butylazetat) bestimmt. In Tabelle VII sind die betreffenden V_0- und a-Werte zusammengestellt, während sie auch in Fig. 2 eingetragen sind.

Tabelle VII. Materialkonstanten von Zellulose, Nitrozellulose (in Azeton), Azetylzellulose nach Fikentscher und Mark (25 und 26), Zellulosexanthogenat nach Bredée und de Booys (27) und Nitrozellulose (in Butylazetat) nach Wehr (22).

Bezeichnung	V_0	a
Zellulose in Kupferoxydammoniak		
Ramiefaser	300	1,05
α-Fibre NL	235	1,05
Zellstoff	189	1,05
Baumwolle	152	1,05
Nitrozellulose in Azeton		
„dünn"	37,9	1,00
„mittel"	120,8	1,02
Azetylzellulose in Azeton		
	87,5	0,97
Zellulosexanthogenat in 7 Proz. NaOH		
aus 28 Tage bei 17° C gereifter Na-Zell.	53,8	1,07
aus 21 Tage	61,9	1,07
aus 14 Tage	74,4	1,07
aus 7 Tage	98,1	1,07
aus 1 Tage	173	1,07
Nitrozellulose in Butylazetat, 20° C		
E 330	24,3	1,00
E 400	39,7	1,00
E 510	52,8	1,03
E 620	60,0	1,05
E 730	98,1	1,05
E 950	169,3	1,04
E 1160	253,0	1,00
E 1440	328,3	1,00

Wie bei der Zellulose in festem Zustande werden auch in konzentrierten Lösungen die polaren Anziehungskräfte der OH-Gruppen den Hauptbeitrag zu der Wechselwirkung zwischen den Kettenmolekülen liefern. Der Veresterungsgrad der 3 OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$-Einheit wird daher von Einfluß auf die Größe der Wechselwirkung sein. Bei der Nitrierung treten an Stelle der OH-Gruppen die ebenfalls stark polaren NO_2-Gruppen. Bei der Azetylierung entstehen die weniger wirksamen polaren $COOCH_3$-Gruppen, während bei der Xanthogenierung die ionisierbaren CSSNa-Gruppen gebildet werden. Letztgenannter Ester soll nur in einem genügend elektrolythaltigen Medium zur Messung gebracht werden; bei den Xanthogenaten aus Tabelle VII wurde 7 Proz. Natronlauge dafür gebraucht [vgl. auch Staudinger und Zapf (28)].

Bei völlig substituierten Triazetaten, wobei die stark polaren OH-Gruppen alle durch die weniger wirksamen $COOCH_3$-Gruppen ersetzt worden sind, kann eine weniger effektive Wechselwirkung zwischen den Esterteilchen und also eine geringere Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung (höheren a-Wert) erwartet werden als für die oben behandelte Azetylzellulose von Fikentscher, die wohl ein sekundäres Diazetat gewesen sein wird. Erwartungsgemäß gibt eine polymerhomologe Reihe von Zellulosetriazetaten in m-Kresol, berechnet nach Messungen von Staudinger (29), eine V_0—a-Kurve, deren horizontaler Ast auf einem beträchtlich höheren Niveau des a-Wertes liegt ($a = 1{,}18$). Siehe Tabelle VIII und Fig. 2.

Tabelle VIII. Materialkonstanten von Zellulosetriazetat nach Staudinger (29).

Substanz	MG des Polymers	V_0	a
Zellulosetriazetat in m-Kresol	1 810	3,47	0,38
	6 400	13,4	1,05
	13 600	31,6	1,18
	48 000	85,0	1,18
	74 000	124,0	1,15

Von den Zelluloseäthern haben wir die viskosimetrischen Konstanten berechnet für Äthylzellulose (gelöst in Benzylalkohol) und für Benzylzellulose (gelöst in Benzylalkohol), nach Messungen von Fikentscher (26). Die Werte dieser Konstanten (Äthylzellulose: $V_0 = 75{,}7$, $a = 1{,}08$; Benzylzellulose: $V_0 = 49{,}1$, $a = 1{,}10$) zeigen, daß auch die Zelluloseäther zu dieser Gruppe gehören. Auch bei den Zelluloseäthern wird der Substitutionsgrad von großem Einfluß auf die gegenseitige Wechselwirkung der gelösten Teilchen in konzentrierter Lösung sein. Die untersuchten Äther werden wohl technische Produkte und also keine Tri-Äther gewesen sein. Es ist also mit der Anwesenheit einer beträchtlichen Zahl restlicher OH-Gruppen zu rechnen und folglich mit einer ausgesprochen polaren Wechselwirkung. Der Verlauf der V_0—a-Kurven ist hiermit in Übereinstimmung. Bei tri-substituierten Äthern wären wahrscheinlich Übergangsfälle zur Gruppe b) zu erwarten.

In Mitt. II wurde schon gezeigt, daß auch die Polyakrylsäure (gelöst in 2 NNaOH), berechnet nach Messungen von Staudinger (30), zu der Gruppe c) gehört ($V_0 = 71$, $a = 1{,}00$). Somit war also auch ein „synthetischer" Vertreter dieses Typus gefunden. Im Sinne unserer heutigen Betrachtungen ist aber nicht die Unterscheidung „natürlich" oder „synthetisch", sondern der polare Charakter der Hochpolymeren bestimmend für ihre Angehörigkeit zu einer der verschiedenen Typen V_0—a-Kurven.

Sehr interessant ist weiter das viskosimetrische Verhalten der fibrillären Proteine. In

Tabelle IX. Materialkonstanten von Gelatine bei verschiedenen Temperaturen nach Bincer (31).

Substanz	Temperatur °C	V_0	a
Elektrodialys. Gelatine, Schmelzpunkt 25,4° C . .	40	12,0	0,93
	50	11,6	0,93
	75	11,2	0,94
Comte & Fils, Nr. 1, Schmelzpunkt 31,4° C	40	18,7	1,10
Stoess, Schmelzpunkt 30,3° C	40	18,7	1,06
Comte & Fils, Nr. 2, Schmelzpunkt 32,1° C	40	21,9	1,05

Tabelle IX sind die Messungen von Bincer (31) an verschiedenen Gelatinesorten bei Temperaturen von 40 bis 75° C verwertet. Es war durchaus zu erwarten, daß Gelatine mit ihren stark polaren Gruppen ($CONH_2$, NH_2, COOH) zu dieser Gruppe c) zu rechnen war. Leider ist der V_0-Wert der höchstmolekularen Gelatinesorte (etwa 20) nicht hoch genug, um aus dem Verlauf der V_0—a-Kurve (siehe Fig. 2) mit Bestimmtheit diesen Schluß zu ziehen. Eine andere Erscheinung deutet aber deutlich darauf hin. Bincer selbst äußert schon die Meinung, daß in den konzentrierteren Lösungen der Gelatine Aggregat- und Mizellbildung stattfinden und daher die starke Viskositätszunahme beobachtet wird. Es hat sich nun gezeigt, daß bei den Gelatinen mit V_0 etwa 20 in den zwei höchsten Konzentrationen (etwa 18 bis 23 Vol.-Proz.) die V_0-Werte einen außerhalb der Meßfehler liegenden steigenden Gang zeigen, der auch durch Änderung des a-Wertes nicht zu korrigieren war. In diesen höchsten Konzentrationen findet also tatsächlich eine stark viskositätserhöhende Assoziation der dispergierten Teilchen statt. Also geben unsere viskosimetrischen Konstanten doch an, daß Gelatine bestimmt zur Gruppe c) gerechnet werden muß.

Der aus Tabelle IX folgende Temperatureinfluß auf den a-Wert ist für Gelatine nicht ohne weiteres zu verstehen. Auch beim Polystyrol (Tabelle V) war der a-Faktor sehr wenig temperaturabhängig.

Für Kasein in NaOH-Lösung wurde in Mitt. IV schon ein a-Wert von 0,6 bei einer V_0 von 10,5 gefunden, berechnet nach Messungen von Chick und Martin (32). Hieraus läßt sich auf eine wenig gestreckte Teilchengestalt schließen. Tatsächlich ist das Vorkommen von langen Ketten in Kasein noch etwas fraglich, obgleich dieses zusammengesetzte Protein unter bestimmten Einwirkungen doch Eigenschaften zeigt, die denen von Kettenpolymeren ähnlich sind.

d) Der Einfluß des Lösungsmittels auf die V_0- und a-Werte. Oben ist schon bemerkt worden, daß die polare Natur des Lösungsmittels nicht nur die V_0-Werte der Hochpolymeren (sehr verdünnte Lösung), sondern auch die a-Werte (Wechselwirkung in konzentrierter Lösung) beeinflussen kann. Bei der Betrachtung der bis jetzt in der Literatur vorliegenden Viskositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt sich, daß der Lösungsmitteleinfluß auf den a-Wert tatsächlich deutlich vorhanden ist, daß aber in verschiedenen Fällen der polare Charakter des Hochpolymers selbst seine Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung in der Hauptsache beherrscht.

Takei und Erbring (9) haben vor kurzem eine Azetylzellulose in 6 verschiedenen Lösungsmitteln viskosimetriert, nämlich in Anilin, Essigsäureanhydrid, Dichloressigsäure, Azeton, Milchsäureäthylester und Methylglykolazetat. Im Prinzip gehört Azetylzellulose, allerdings wenn kein Triazetat vorliegt, zur Gruppe c, wie in § 5c) gezeigt wurde. Die V_0- und a-Werte sind in Tabelle X gesammelt. Die a-Werte ändern sich offenbar von 1,04 in Anilin bis 0,88 in Methylglykolazetat.

Tabelle X. Materialkonstanten von Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln nach Takei und Erbring (9).

Lösungsmittel	$\mu^2/\varepsilon\sigma$	V_0	a
Anilin	85,8	71,9	1,04
Essigsäureanhydrid	118,9	71,7	1,02
Dichloressigsäure	59,6	60,6	1,00
Azeton*)	154,8	64,1	0,99
Milchsäureäthylester	145,2	66,6	0,98
Methylglykolazetat	165,2	60,9	0,88

*) Die ursprünglichen Angaben von Takei und Erbring enthalten einen Fehler; leider ist versehentlich bei Azeton die niedrigste Konzentration in der Vol.-Proz.-Reihe ihrer Tabelle weggelassen worden, so daß die η_r-Werte sich jeweils um eine Zeile verschieben. Ihre Ergebnisse sind jedoch hierdurch nicht beeinträchtigt.

In Tabelle X sind ebenfalls die von Takei und Erbring berechneten Werte für $\mu^2/\varepsilon\sigma$ angegeben worden. Es zeigt sich, daß ein höherer a-Wert mit einem niedrigeren Werte für $\mu^2/\varepsilon\sigma$ parallel geht, wie erstmalig von den genannten Autoren gefunden wurde.

Nach Takei und Erbring ist die auf dielektrischem Wege gemessene Assoziation der Azetylzellulose in den 6 untersuchten Lösungsmitteln die gleiche. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen der Azetylzellulose wird also vom Lösungsmittelwechsel offenbar nicht geändert. Die Unterschiede in den V_0- und a-Werten würde man daher einer Änderung in der Solvatation der Azetylzellulose zuschreiben können. Aber auch diese Möglichkeit wird von Takei und Erbring als nicht zutreffend beurteilt. Es bleibt dann nach ihnen nur eine tatsächliche Änderung in der hydrodynamischen Gestrecktheit der Azetylzellulose in den verschiedenen Lösungsmitteln anzunehmen übrig. Letzten Endes aber wird diese Änderung in der Knäuelgestalt doch wohl auf Variationen in der polaren Wechselwirkung zwischen den Azetylzelluloseketten und den Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen sein.

In der Literatur finden sich auch ältere Viskositätsmessungen an Nitrozellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln seitens Fikentscher (26).

Tabelle XI. Materialkonstanten von Nitrozellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln nach Fikentscher (26).

Lösungsmittel	V_0	a
Nitrozellulose „mittel"		
Glykolmonoäthyläther	117,3	1,06
Äther/Alkohol	116,6	1,025
Azeton, rein.	120,8	1,02
94 Proz. Azeton . . .	99,7	1,00
Methanol	103,7	0,96
Butylazetat	148,3	0,955
Nitrozellulose „dünn"		
Glykolmonoäthyläther	43,2	1,05
Azeton, rein.	37,9	1,00
Butylazetat	48,8	1,00

Tabelle XI gibt die V_0- und a-Werte für Nitrozellulose „mittel" und „dünn" in 6 bzw. 3 Lösungsmitteln. Die Schwankungen in den a-Werten der beiden Nitrozellulosesorten bleiben auch hier, wie bei der Azetylzellulose, innerhalb ziemlich enger Grenzen beschränkt (1,06 bis 0,95). Der Charakter der Nitrozellulose wird also durch das Lösungsmittel zwar beeinflußt, aber nicht grundlegend modifiziert.

Fikentscher (26) hat auch Benzylzellulose in Benzylalkohol und in Zyklohexanon untersucht. Nach Steurer (8) gehört Benzylalkohol zu den stark entassoziierend wirkenden Lösungsmitteln für Äthylzellulose. In Übereinstimmung hiermit ist auch der a-Wert für Benzylzellulose in Benzylalkohol relativ hoch ($a = 1{,}10$; $V_0 = 49{,}1$), während er für Benzylzellulose in Zyklohexanon relativ niedrig ist ($a = 0{,}97$; $V_0 = 42{,}4$). Auch der a-Wert von Äthylzellulose in Benzylalkohol ist für Gruppe c) ziemlich hoch (1,08, siehe § 5c).

Die Größe des a-Wertes der Zellulose selbst in verschiedenen Lösungsmedien ist von Bedeutung für die Frage nach dem Dispersitätsgrad von Zelluloselösungen, die in den letzten Jahren mehrfach diskutiert wurde. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um einen Vergleich der Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak und in den großmolekularen organischen quaternären Ammoniumbasen. Während Staudinger bekanntlich eine makromolekulare Dispergierung der Zellulose in beiden Medien gesichert hält, vertritt Lieser (33) die Meinung, daß in Kuoxam die Zellulose „mizellar", in seinen organischen Basen dagegen molekular verteilt ist (verdünnte Lösungen vorausgesetzt).

Nach Lieser können Viskositätsmessungen in verdünnter Lösung keine Entscheidung zugunsten einer der beiden Auffassungen bringen. Wie aber schon in Mitt. IV angedeutet wurde und jetzt plausibel gemacht worden ist, kann die Bestimmung des a-Wertes in konzentrierter Lösung dagegen wohl einen Hinweis auf die Wechselwirkung der gelösten Teilchen und folglich auf ihren wahrscheinlichsten Verteilungszustand geben. Wie schon oben (Tabelle VII) gefunden, ist der a-Wert von Zellulose in Kuoxam gleich 1,05. Wir bestimmten nun auch den a-Wert einer merzerisierten Zellulose (Hydratzellulose) in einer 2,695 N-Lösung von Triäthylbenzylammoniumhydroxyd. Dazu wurde eine normale Viskosekunstseide nach einem früher (34) angegebenen Verfahren in dieser Base in Lösung gebracht. Die Verdünnungsreihe wurde durch Verdünnen mit einer Triäthylbenzylammoniumhydroxydlösung derselben Normalität hergestellt. Es hat sich herausgestellt, daß mit einem a-Wert von 1,17 die V_0-Werte vorzüglich konstant sind (V_0 im Mittel 99,1). Tatsächlich ist dieser a-Wert also sehr bedeutend höher als der für Zellulose in Kuoxamlösung geltende ($a = 1{,}05$). Nach unseren obigen Betrachtungen deutet dies auf eine weniger starke Wechselwirkung zwischen den Zelluloseketten in der organischen Base wie in Kuoxam, also auf eine geringere Assoziationstendenz im erstgenannten Lösungsmittel. Diese Ergebnisse bilden also eine Stütze für die Anschauungen von Lieser, daß die organischen Basen stärker entassoziierend auf Zellulose wirken wie Kuoxam-Lösung. Hiermit soll aber noch nicht gesagt sein, daß in verdünnter Lösung in Kuoxam auch keine vollständige Entassoziierung (makromolekulare Ver-

teilung) stattfinden kann (Staudinger). Außerdem wäre auch noch der a-Wert der Hydratzellulose in Kuoxam zu bestimmen. Azetatseide (Fikentscher) zeigt in Kuoxam auch einen hohen a-Wert (1,12).

e) V_0 und a bei Kautschuk, Hydrokautschuk und mastizierter Kautschuk. Wir besprechen diese Stoffe gesondert, da die bis jetzt in der Literatur veröffentlichten Konzentrationsreihen von Kautschuk, Hydrokautschuk und von mastizierten Kautschuken in verschiedenen Lösungsmitteln zu wechselnden a-Werten führen, wie aus folgender Zusammenfassung hervorgeht.

Tabelle XII. Materialkonstanten von Kautschuk nach Fikentscher und Mark (25 und 26) und Caspari (35), Hydrokautschuk nach Staudinger und Mojen (36), mastizierter Kautschuk nach Staudinger und Mojen (36) und Caspari (35).

Substanz	Bezeichnung	V_0	a
Kautschuk in Chlorbenzol	crepe	222	1,00
Kautschuk in Chlorbenzol	crepe	207	1,00
Kautschuk in Benzol	„fresh“	161	1,01
Kautschuk in „light petroleum“	„fresh“	176	1,00 (unsicher)
Hydrokautschuk in Tetralin	MG 5000	10,9	1,10
	MG 14000	28,7	1,12
	MG 25000	43,5	0,88
Hydrokautschuk in Benzol	MG 5000	9,2	0,90
	MG 14000	20,8	0,80
	MG 25000	33,0	0,67
Hydrokautschuk in Zyklohexan	MG 5000	13,1	1,20
	MG 14000	34,8	1,20
	MG 25000	61,6	1,18
Mastizierter Kautschuk in Tetralin	MG 17500	50,4	1,42
	MG 31000	73,6	1,33
	MG 51000	126	1,40
Mastizierter Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff	MG 17500	65,8	1,43
	MG 31000	102,3	1,42
	MG 51000	160,6	1,35
Mastizierter Kautschuk in Benzol	„partly deviscified“	90,6	1,58
Mastizierter Kautschuk in Benzol	„highly deviscified“	15,0	1,02
Mastizierter Kautschuk in „light petroleum“	„partly deviscified“	74,9	1,32

In Tabelle XII sind die von uns berechneten V_0- und a-Werte angegeben für Crepe-Kautschuk (gelöst in Chlorbenzol, Benzol und „light petroleum“) nach Messungen von Fikentscher und Mark (25 und 26) bzw. Caspari (35), für Hydrokautschuke (gelöst in Tetralin, Benzol und Zyklohexan) nach Messungen von Staudinger und Mojen (36) und für mastizierte Kautschuke (gelöst in Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und „light petroleum“) nach Messungen von Staudinger und Mojen (36) bzw. Caspari (35).

Wie aus Tabelle XII hervorgeht, zeigt der Naturkautschuk bei verschiedenem V_0 einen a-Wert von rund 1, gehört also zur Gruppe c). Dieses Verhalten ist ganz unerwartet. Beim apolaren Kautschuk, gelöst in apolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln, hätte man in konzentrierter Lösung nur eine sehr geringe Wechselwirkung und folglich einen hohen a-Wert erwarten können, wie z. B. beim Polystyrol. Offenbar werden aber die viskosimetrischen Konstanten beim Kautschuk von anderen unbekannten Faktoren modifiziert (siehe auch unten).

Die Hydrokautschuke zeigen bei verschiedenen V_0-Werten ebenfalls a-Werte, die im Mittel um die Einheit schwanken. Unerwarteterweise sinken die a-Werte bei zunehmendem V_0. Äußerst merkwürdig ist hierbei auch der besonders starke Einfluß des Lösungsmittels auf V_0 und a. In Zyklohexan hat z. B. der Hydrokautschuk MG 25000 einen fast doppelt so großen V_0- und a-Wert wie in Benzol. Wir heben diese Tatsache hervor, ohne jedoch zur Zeit eine plausible Erklärung dafür geben zu können.

Die mastizierten Kautschuke zeigen ein ganz anderes viskosimetrisches Verhalten wie der Crepe-Kautschuk und der Hydrokautschuk: die a-Werte der mastizierten oder auf andere Weise abgebauten („deviscified“) Kautschuke sind sehr hoch und deuten auf eine geringe Wechselwirkung in konzentrierter Lösung. Der viskosimetrische Charakter des Kautschuks hat sich also bei der Mastikation vollständig geändert.

Vor kurzem haben Staudinger und Fischer (37) darauf hingewiesen, daß die viskosimetrischen Verhältnisse bei Kautschuk tatsäch-

lich sehr kompliziert sind. Nach diesen Autoren besitzen die Makromoleküle der verschiedenen Kautschuksorten nicht gleichen Bau, sondern unterscheiden sich im Grad der Verzweigungen. Außerdem sind die langgestreckten Moleküle des Kautschuks, ob verzweigt oder unverzweigt, durch Sauerstoffbrücken unter sich verknüpft, wodurch eine weitere Verzweigung zustande kommt. Die mastizierten und durch Oxydationsmittel abgebauten Kautschuke sind außerdem nicht als niedermolekulare Vertreter der polymerhomologen Reihe der Kautschuke zu betrachten, da bei der Mastikation nicht nur die Länge der Ketten, sondern auch der Verzweigungsgrad durch Zyklisierungen und Oxydationen unbekannter Art weitgehend geändert wird. Diese komplizierten Verhältnisse sind unzweifelhaft mit verantwortlich für die unerwarteten Schwankungen in der Größe der V_0- und a-Werte bei diesen Produkten. Eine eindeutige Erklärung für den Verlauf der V_0—a-Kurven ist hier vorläufig noch nicht zu geben. Vor allem sind auch mehrere Messungen erwünscht.

§ 6. V_0 und a bei anderen Stoffen.

In den vorigen Mitteilungen wurden ebenfalls die V_0- und a-Werte für Konzentrationsreihen verschiedener anderer Stoffe, die teils kolloide, teils niedermolekulare Lösungen bildeten, berechnet. Hierzu gehörten: Asphaltene in Petrolenen nach Messungen von Mack (38), Gummiarabikum in Wasser mit 10 mÄqu. $BaCl_2$ nach Messungen von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens (39), Glukose und Saccharose in Wasser nach Messungen von Powell bzw. Bingham und Jackson (40 und 41), Naphthalin in Benzol nach Messungen von Kendall und Monroe (42). Die erhaltenen V_0- und a-Werte wurden schon in Mitt. IV diskutiert.

Für Glykogen vom D. P. 1750 in Wasser, berechnet nach Messungen von Staudinger und Zapf (43), finden wir $V_0 = 4{,}93$ und $a = 0{,}50$; für Glykogentriazetat vom D. P. 1700 in Chloroform berechnet sich ebenfalls nach Messungen von Staudinger und Zapf ein V_0-Wert von 5,90 bei einem a-Werte von 0,50. Beide Stoffe besitzen nach Staudinger einen runden schwammartigen Bau. Die V_0-Werte sind mit dieser Anschauung in Übereinstimmung. Ganz rund können die Teilchen allerdings nicht sein, sonst hätte man einen a-Wert gleich 0 finden müssen. Jedenfalls sind sie nur sehr wenig gestreckt.

§ 7. Diskussion einiger neuerer Viskositäts-Konzentrationsformeln.

Nach unserer kritischen Übersicht über die wichtigsten Viskositäts-Konzentrationsformeln (Mitt. I) wurden in letzter Zeit zwei neue Formulierungen der η_r—c_v-Funktion veröffentlicht. Diese beiden von Takei und Erbring (9) bzw. von Eilers (11) angegebenen Formeln wollen wir jetzt ebenfalls kritisch betrachten. Zum Schluß möchten wir einige Bemerkungen über die von Houwink und Klaassens in ihren Arbeiten angewendete Formel machen.

Takei und Erbring haben eine Erweiterung der von Philippoff und Heß (44) gegebenen 8. Potenz-Formel abgeleitet. Diese lautet:

$$\left.\begin{aligned} \eta_r &= \left(1+\frac{[\eta]'}{8}\,c\right)^8 && \text{a}\\ \frac{1}{[\eta]'} &= ac+\frac{1}{k} && \text{b}\end{aligned}\right\} \qquad [2]$$

Hierin ist $[\eta]$ die „charakteristische Viskositätskonstante", die ebenso wie V_0 dem Limeswert $(\eta_{sp}/c)_{c\,=\,0}$ proportional ist. Auf ähnliche Weise wie in unserer Formel [1] werden die aus der Gleichung [2a] sich ergebenden nicht-konstanten, einen eventuellen Gang aufweisenden $[\eta]'$-Werte mit Hilfe der aus der Gleichung [2b] abzuleitenden a-Werte in konstante k-Werte umgewandelt. Der a-Faktor wird von Takei und Erbring ebenfalls als „Gestrecktheitsfaktor" bezeichnet. Wichtig ist, daß die Konzentration c in Gewichtsprozenten einzusetzen ist (g/100 g Lösung).

Eilers hat für kompakte, runde, nichtsolvatierte Teilchen folgende Formel gegeben:

$$\eta_r = \left(1+\frac{2{,}5\,c_v}{2(1-a\,c_v)}\right)^2. \qquad [3]$$

a ist ein Faktor, der für homodisperse Sole den theoretischen Wert 1,35 besitzt aber für polydisperse Sole niedrigere Werte zeigt. c_v ist wie in unserer Formel [1] die Volumkonzentration in ccm Substanz pro ccm Lösung.

Es kann gezeigt werden, daß die Formeln [2] und [3] eine große Ähnlichkeit besitzen, während außerdem eine gewisse Übereinstimmung mit unserer Formel [1] unverkennbar ist.

Das Korrektionsglied [2b] von Takei und Erbring läßt sich umformen zu:

$$[\eta]'c = \frac{kc}{1+akc}.$$

Nun ist: $kc = 2{,}5\ V_0 c_v$ und $[\eta]'c = 2{,}5\ V_0' c_v$. (Diese letzte Beziehung trifft nur für kleine η_r-Werte zu; für große η_r-Werte ist $[\eta]'c$ um einige Prozente niedriger wie $2{,}5\ V_0' c_v$.) Also ist:

$$V_0' c_v = \frac{V_0 c_v}{1+2{,}5\,aV_0 c_v}.$$

Formel [2] von Takei und Erbring läßt sich daher wie folgt schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \eta_r &= \left(1+\frac{2{,}5\,V_0'}{8}c_v\right)^8 \quad \text{a} \\ V_0'c_v &= \frac{V_0 c_v}{1+2{,}5\,a V_0 c_v} \quad \text{b} \end{aligned}\right\} \qquad [4]$$

Für seine runden Teilchen hat Eilers in seiner Formel [3] $V_0 = 1$ gesetzt. Wenn man aber seine Formel [3] ganz allgemein schreibt und V_0 einführt, so geht [3] über in:

$$\left.\begin{aligned} \eta_r &= \left(1+\frac{2{,}5\,V_0'}{2}c_v\right)^2 \quad \text{a} \\ V_0'c_v &= \frac{V_0 c_v}{1-a V_0 c_v} \quad \text{b} \end{aligned}\right\} \qquad [5]$$

Es zeigt sich also, daß die Hauptglieder der modifizierten Formeln [4] und [5] je einen Sonderfall der allgemeinen Baker'schen Formel (45) darstellen (die 8. bzw. die 2. Potenz), während die Form der Korrektionsglieder völlig identisch wird, wenn man $(2{,}5\,a)_{Tak.\text{-}Erbr.} = -a_{Eil.}$ setzt.

Auch unsere alte Formel [1] war eine spezielle, korrigierte Baker'sche Formel. Die drei Formeln sind also verwandt, und nur ihre quantitative Anwendung auf die experimentellen Beispiele wird die Vorzüge der einen oder der anderen Formulierung hervortreten lassen.

Für runde nicht-solvatierte Teilchen wendet Eilers seine Formel in ihrer vereinfachten Gestalt [3] an. Theoretisch würde a für diesen Fall den Wert 1,35 besitzen müssen. Eilers findet aber a-Werte zwischen 1,28 und 1,30. Diesen Unterschied führt er auf die Heterogenität der Emulsionen zurück. Nach unserer Meinung darf man aber die Eilers'sche Formel nicht in ihrer Form [3] anwenden, sondern muß die allgemeinere Form [5] mit V_0 gebrauchen. In Tabelle XIII sind für die Konzentrationsreihe des von Eilers untersuchten Venezuelabitumens die a-Werte berechnet, jeweils unter Einsetzen von $V_0 = 1$ (Formel [3]) und von $V_0 = 1{,}10$ (Formel [5]). Wie man ersieht, zeigen die Eilers'schen a-Werte im ersten Fall einen ausgeprägten Gang; im zweiten Fall bleiben sie aber vorzüglich konstant und schwanken um den Mittelwert 1,174. Die allgemeinere Formel [5] verdient also den Vorzug über die einfache Formel [3].

Tabelle XIII. Vergleich von Formel [3] und [5] bei Venezuelabitumen nach Eilers (11).

c_v ccm/ccm Lösung	η_r	a Formel [3]	a Formel [5]
		$V_0 = 1{,}00$	$V_0 = 1{,}10$
0,459	6,5	1,370	1,172
0,459	6,9	1,410	1,212
0,582	18,2	1,332	1,178
0,582	17,7	1,329	1,172
0,677	69,2	1,307	1,172
0,677	71,4	1,310	1,175

Wie in § 4 gezeigt wurde, war auch unsere Formel [1] ausgezeichnet verwendbar für die untersuchten Systeme mit kompakten runden Teilchen. Der Einwand von Eilers, daß mit unserer Formel nicht immer der V_0-Wert 1 erhalten wird, ist hinfällig, da mit seiner eigenen Formel die Voluminosität von runden Teilchen auch nicht immer gleich 1 berechnet wird, wie soeben bewiesen wurde (für die betreffende Emulsion des Venezuelabitumens gibt unsere Formel gerade wohl den V_0-Wert 1; siehe Tabelle I).

Für längliche Teilchen mit hoher V_0, insbesondere bei ausgedehnten Konzentrationsreihen, wo $V_0 c_v$ sehr große Werte erreicht, versagt die Formel von Eilers. Ein Beispiel dieser Unzulänglichkeit der Eilers'schen Formel für diese Fälle gibt Tabelle XIV, worin für eine Konzentrationsreihe von Nitrozellulose in Azeton (Fikentscher) die V_0 und a-Werte nach Eilers (Formel [5]) und nach unserer Formel [1] angegeben sind. Der V_0-Wert nach Eilers zeigt einen starken Gang mit einem Maximum, der durch Änderung des a-Wertes nicht zum Verschwinden zu bringen ist, während unsere Formel sehr befriedigend zutrifft. Die Formel von Eilers hat daher nur eine beschränkte Anwendungsfähigkeit, im Gegensatz zu unserer Formel.

Tabelle XIV. Vergleich der Formeln [5] und [1] bei Nitrozellulose „mittel" in Azeton nach Fikentscher (26).

Konzentrat. in g/100 ccm Lösung	η_r	V_0 Formel [5]	V_0 Formel [1]
		$a = 0{,}128$	$a = 1{,}00$
1	4,00	116,2	99,6
2	11,94	125,6	98,3
3	32,9	136,0	101,1
4	73,8	136,6	100,6
5	148,3	133,6	99,6
6	266	127,4	98,2
8	856	115,9	99,7

Zwischen der Formel [2 oder 4] von Takei und Erbring und unserer Formel besteht trotz einer großen Ähnlichkeit der Auffassung ein prinzipieller Unterschied in der Berechnungsweise. Erstere Formel rechnet, wie die Philippoff-Heß'sche Formel, mit Gewichtsprozenten (g/100 g Lösung), während wir die Konzentration in Volumprozenten ausdrücken (ccm/ccm Lösung),

wie dies auch von der Einstein'schen Grundformel gefordert wird. Bei einer Konzentrationsbenennung in Gewichtsprozenten sind aber die Werte der Stoffkonstanten, besonders von V_0, beim Wechsel des Lösungsmittels nicht nur abhängig von den spezifischen Einflüssen der verschiedenen Lösungsmedien, sondern auch von ihren spezifischen Gewichten bei einer bestimmten Temperatur.

Auch bei der Verwertung von Viskositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bietet der Gebrauch von Volumprozenten anstatt Gewichtsprozenten gewisse Vorteile. Ein typisches Beispiel hiervon findet man in den in § 5a schon behandelten Konzentrationsreihen von den drei Polystyrolen von Daneš, die bei 6 verschiedenen Temperaturen (15—65° C) durchgemessen wurden. In Tabelle V sind die V_0- und α-Werte, nach unserer Formel [1] mit Volumprozenten, und die k- und a-Werte, nach der Formel [2] von Takei und Erbring mit Gewichtsprozenten berechnet, zusammengetragen. Die Gestrecktheitsfaktoren a zeigen nach beiden Formeln mit Temperaturerhöhung eine geringe Änderung (unser a-Wert steigt schwach). Aus Tabelle V geht aber ebenfalls hervor, daß die V_0-Werte für alle drei Polystyrole nach unserer Formel bei Temperaturerhöhung völlig konstant bleiben, während die k-Werte nach Takei und Erbring bei Temperatursteigerung eine Abnahme zeigen, die für das Gebiet von 15 bis 65° C etwa 5 Proz. beträgt.

Übrigens ist die Formel von Takei und Erbring sehr allgemein anwendbar. Nur bei besonders hohen $V_0 c_v$-Werten sind infolge der Form des Korrektionsgliedes [2b] einige Schwierigkeiten zu erwarten.

Zum Schlusse dürften wir einige Bemerkungen machen über die Formel von Houwink und Klaassens: $\log \cdot \eta_r = k c_v^a$ [46]. Wie aus ihrer Mitt. V (dieses Heft) hervorgeht, muß die α-Potenz für bestimmte Konzentrationsreihen drei verschiedene Werte bekommen, um das ganze Konzentrationsgebiet umfassen zu können. Man ist also gezwungen festzustellen, daß ihre Formel eigentlich keine umfassende Beschreibung der ganzen η_r—c_v-Funktion darstellt, sondern daß man die Kurve in drei Teile zerlegen muß, die jede einen anderen k- und a-Wert besitzen. Eine derartige Notwendigkeit scheint uns unerwünscht, da sie zu Willkürlichkeiten Anlaß geben kann.

Für alle Stoffe hat das erste Stück der Kurve die gleiche Form: $\log \cdot \eta_r = k c_v$, das ist also die Formel von Arrhenius. Oberhalb einer gewissen „Grenzkonzentration" bekommt α aber im allgemeinen Werte, die von 1 abweichen. Diese Grenzkonzentration ist aber eine ganz andere als die bekannte Grenzkonzentration Staudingers, denn wenn man die Formel von Arrhenius anwenden muß, hat man schon mit einer sehr bedeutenden Behinderung der Teilchen untereinander zu rechnen. Bei der Staudinger'schen Auffassung dieses Begriffes wird aber eine Behinderung der Teilchen unterhalb der Grenzkonzentration gerade ausgeschlossen. Welche Bedeutung die Grenzkonzentration von Houwink und Klaassens hat, ist daher nicht ohne weiteres einzusehen (es gibt bei höherer Konzentration außerdem eine zweite Grenzkonzentration bei dem Übergang von α_2 in α_3).

Ein praktischer Nachteil der Formel von Houwink und Klaassens ist, daß man für ihre richtige Anwendung immer über eine große Zahl von Messungen in vielen Konzentrationen verfügen muß, um die Werte der Konstanten ermitteln zu können. Wenn man nur wenige Punkte der Kurve bestimmt hat, weiß man nicht, in welchem α-Gebiet diese Punkte liegen und wie man sie kombinieren muß, um die zugehörigen richtigen α-Werte berechnen zu können.

Wenn wir uns also der praktischen Anwendung der Formel von Houwink und Klaassens nicht anschließen können, so wollen wir doch mit Nachdruck darauf hinweisen, daß diese Forscher historisch betrachtet gerade mit Hilfe dieser Formel die ersten Andeutungen über den Einfluß der Teilchenform auf die Viskositätszunahme in konzentrierter Lösung erbracht und damit die Bearbeitung dieses Problems angeregt und zugleich bedeutend gefördert haben.

Zur Vervollständigung unserer schon in Mitt. I angefangenen kritischen Übersicht über alle bekannten Viskositäts-Konzentrationsformeln sei zuletzt auf die vor kurzem von Schulz und Blaschke (23) veröffentlichte Formel hingewiesen. Diese wurde schon an anderer Stelle von einem von uns (24) analysiert. Vgl. hierzu auch die gleichlautenden Bemerkungen von Matthes (48).

Zusammenfassung.

Die Viskositäts-Konzentrationsformel [1] von Bredée und de Booys enthält zwei viskosimetrische Konstanten, die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung V_0 und den viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktor a. Während der V_0-Wert mit der hydrodynamisch zur Auswirkung gelangenden Form und Größe der dispergierten Teilchen in sehr verdünnten Lösungen zusammenhängt, wobei eine gegenseitige Beeinflussung dieser Teilchen ausgeschlossen wird, ist

der a-Faktor ein Maß für die relative Größe der Viskositätszunahme in konzentrierten Lösungen.

In früheren Arbeiten wurde der a-Faktor ausschließlich mit der hydrodynamisch zur Geltung kommenden Gestrecktheit der Teilchen in Verbindung gesetzt; jetzt wird gezeigt, daß diese Anschauung zu beschränkt ist, und daß im „Gestrecktheitsfaktor" eine Summe von Wechselwirkungen zum Ausdruck kommt. Dieser Name wird daher verworfen und weiter schlechthin vom „a-Faktor" geredet. Bei der Deutung der Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung sind die folgenden Faktoren zu berücksichtigen: 1. die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den dispergierten Teilchen (Anziehungskräfte permanenter Dipole; Induktions- und Dispersionseffekte); 2. die Wechselwirkung zwischen den dispergierten Teilchen und den Lösungsmittelmolekülen (Einfluß der Solvatation auf die Assoziation; Orientierung des Lösungsmittels zwischen den dispergierten Teilchen); 3. eine eventuelle elektrische Ladung der Teilchen; 4. die rein hydrodynamischen Wechselwirkungen (Begünstigung der Nahordnung und Einstellung im Strömungsfeld bei länglichen Teilchen; Einfluß der Brownschen Bewegung); 5. Einfluß der Temperatur auf die genannten Faktoren; 6. die Polydispersität des Sols.

Infolge der Faktoren 1. und 2. ist in konzentrierten Lösungen zu rechnen mit: 1. einer Assoziationstendenz der gelösten Teilchen; 2. einer Beeinflussung der Knäuelstruktur der Teilchen (Knäuelvolum, Zusammendrückbarkeit, Deformation und Entknäuelung der Knäuel).

Es wird eine allgemeine Charakteristik der verschiedenen V_0—a-Kurven, die in der Praxis beobachtet werden, gegeben. Dabei wird besonderer Wert auf den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte polarer Art gelegt, die für die verschiedenen Substanzen spezifisch sind und daher nach den hydrodynamischen Einflüssen der Teilchenform in erster Linie bei der Deutung der charakteristischen Typen V_0—a-Kurven zu berücksichtigen sind. Die Betrachtungen von Houwink und Klaassens über die Zusammendrückbarkeiten der Knäuel beruhen im Wesen auf den gleichen Erwägungen.

Anschließend werden die experimentell bestimmten V_0—a-Kurven für eine große Zahl sehr verschiedener Stoffe diskutiert. Dabei werden sowohl kolloide Dispersionen wie Emulsionen, Suspensionen und niedermolekulare Lösungen behandelt. Zuerst werden die Viskositätskonstanten von runden kompakten Teilchen besprochen, wobei die Viskositätszunahme bei Konzentrationserhöhung relativ am stärksten ist (extrem niedriger Wert des „Gestrecktheitsfaktors"; $a \sim 0$). Spezifische Einflüsse sind hierbei nur in sehr untergeordnetem Maße bemerkbar. Hierauf folgt eine Behandlung der V_0—a-Kurven bei polymerhomologen Reihen von Kettenpolymeren verschiedenster Art. Bei Zunahme der Kettengliederzahl wird die Viskositätszunahme in konzentrierter Lösung im allgemeinen relativ immer kleiner (zunehmendes a bei zunehmendem V_0). Die beobachteten typischen Unterschiede im Verlauf dieser Kurven lassen sich in sehr plausibler Weise unter Bezugnahme auf die Unterschiede in Wechselwirkung der gelösten Teilchen deuten, die von der polaren Natur der dispergierten Teilchen und des Lösungsmittels abhängig sind.

Bei Hochpolymeren mit stark ausgeprägt polaren Gruppen besetzten Teilchen ist die zwischenmolekulare Wechselwirkung in konzentrierter Lösung besonders effektiv und die Viskositätszunahme daher noch relativ groß (auf niedrigem Niveau praktisch konstant bleibendes a bei V_0-Zunahme; z. B. Zellulose und Derivate). Hochpolymere mit unpolaren Teilchen, wobei sich nur Dispersionskräfte bei der Wechselwirkung betätigen können, zeigen die relativ geringste Viskositätszunahme (hoher und noch stetig zunehmender a-Wert bei steigendem V_0; z. B. Polystyrol). Die bis jetzt für verschiedene Kautschukarten vorliegenden Messungsergebnisse lassen sich noch schwer in dieses System einordnen.

Ein Einfluß des Lösungsmittels ist deutlich vorhanden, tritt aber gegen den primären Einfluß des polaren Charakters der gelösten Hochpolymeren selbst zurück.

Unsere Formel [1] hat sich bei der quantitativen Beschreibung der η_r—c_v-Funktion der untersuchten Lösungen wiederum ausgezeichnet bewährt.

Es werden zwei neue Viskositäts-Konzentrationsformeln, von Takei und Erbring bzw. von Eilers herrührend, einer kritischen Besprechung unterzogen. Dabei zeigt sich, daß die Formel von Eilers in einer etwas allgemeineren Fassung für kompakte runde Teilchen ebenfalls vorzüglich stimmt, aber für Konzentrationsreihen von langen Kettenpolymeren ungeeignet ist. Die unserer Formel [1] ähnliche Formel von Takei und Erbring ist für die meisten Konzentrationsreihen sehr gut anwendbar. Es werden aber Bedenken gegen die dabei notwendige Berechnung der Konzentration in Gewichtsprozenten entwickelt.

Zum Schluß wird angegeben, welche Bedenken gegen die praktische Anwendung der von

Houwink und Klaassens gegebenen Viskositäts-Konzentrationsformel (siehe Mitteilung V) vorgebracht werden können.

Schrifttum.

1. H. L. Bredée und J. de Booys, Mitt. I: Kolloid-Z. **79**, 31 (1937); Mitt. II: Kolloid-Z. **79**, 43 (1937); Mitt. IV: Kolloid-Z. **91**, 39 (1940). — Vgl. auch: R. Houwink und K. H. Klaassens, Mitt. III: Kolloid-Z. **79**, 138 (1937); Mitt. V: Kolloid-Z. **99**, 160 (1942).
2. W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); Angew. Chem. **49**, 858 (1936).
3. R. Houwink, J. prakt. Chem. (2) **157**, 15 (1940); Kolloid-Z. **95**, 303 (1941).
4. R. Houwink und K. H. Klaassens, Mitt. V: Kolloid-Z. **99**, 160 (1942).
5. H. Mark, Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie; Band I von K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940), 298.
6. W. Kuhn, Angew. Chem. **52**, 289 (1939).
7. C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).
8. E. Steurer, Kolloid-Z. **96**, 333 (1941).
9. M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 207, 322 (1941).
10. H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. **96**, 336 (1941).
11. H. Eilers, Kolloid-Z. **97**, 313 (1941).
12. J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931). — Vgl. auch E. Hatschek, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911).
13. E. Rhodes und H. Fairfield Smith, J. Rubb. Res. Inst. Malaya **9**, 175 (1939).
14. K. H. Klaassens und R. Houwink, Kolloid-Z. **76**, 217 (1936).
15. Sven Odén, Z. physik. Chem. **80**, 720 (1912); berechnet nach H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1691 (1935).
16. A. v. Buzágh und E. Erényi, Kolloid-Z. **91**, 279 (1940).
17. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 304 bzw. 202/203.
18. E. O. Kraemer und F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3175 (1932).
19. Vl. Z. Daneš, Kolloid-Z. **68**, 110 (1934).
20. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1936).
21. W. B. Bridgman, J. amer. chem. Soc **60**, 530 (1938).
22. W. Wehr, Kolloid-Z. **88**, 185, 290 (1939).
23. G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. (2) **158**, 130 (1941).
24. H. L. Bredée, J. prakt. Chem. (2) **159**, 146 (1941).
25. H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).
26. H. Fikentscher, Cellulosechem. **13**, 58 (1932).
27. H. L. Bredée, L. A. v. Bergen und J. de Booys, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).
28. H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. (2) **156**, 261 (1940).
29. H. Staudinger, „Buch", 472.
30. H. Staudinger, „Buch", 366.
31. H. Bincer, Kolloid-Z. **59**, 82 (1932).
32. H. Chick und C. J. Martin, Kolloid-Z. **11**, 102 (1912).
33. Th. Lieser, Kolloid-Z. **81**, 234 (1937); Cellulosechem. **18**, 73 (1940).
34. J. de Booys, H. L. Bredée und P. H. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 73 (1940).
35. W. A. Caspari, J. chem. Soc. **105**, 2139 (1914).
36. H. Staudinger und H. P. Mojen, Kautschuk **13**, 17 (1937).
37. H. Staudinger und Kl. Fischer, J. prakt. Chem. (2) **157**, 19 (1941).
38. Ch. Mack, J. physic. Chem. **36**, 2901 (1932). — Siehe auch J. Ph. Pfeiffer und P. M. van Doormaal, Kolloid-Z. **76**, 95 (1936).
39. H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt und J. Lens, Kolloid-Beih. **36**, 429 (1932).
40. Powell, J. chem. Soc. **105**, 1 (1914).
41. E. C. Bingham und R. F. Jackson, Bull. Bur. of Standards, Washington Nr. 298, **14**, 59 (1917).
42. J. Kendall und K. P. Monroe, J. amer. chem. Soc. **39**, 1802 (1917).
43. H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. (2) **157**, 1 (1940).
44. W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 237 (1936); W. Philippoff, Cellulosechem. **17**, 57 (1936); K. Heß und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).
45. F. Baker, J. chem. Soc. **103**, 1653 (1913).
46. Vgl. S. Papkov, Kunststoffe **25**, 253 (1935).
47. H. A. Stuart, Kolloid-Z. **96**, 149 (1941).
48. A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 (1941).

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Der Einfluß der Herstellungsweise der Viskose auf die Fasereigenschaften.

Von H. Schwarz und H. A. Wannow (Dresden).

(Eingegangen am 14. März 1942)

I. Einleitung.

Die technisch wichtigste Reaktion der Zellulose ist die Umsetzung von Natronzellulose mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung einer „wasserlöslichen" Verbindung, aus deren „Lösung", der Viskose, die Zellulose regenerierbar ist. Trotz der großen technischen Bedeutung ist die Viskosereaktion nur in ihren Grundzügen bekannt, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll:

Als Ausgangsmaterial dient die sogenannte Natronzellulose, die man durch „Tauchen" von Zellulose in 18proz. NaOH erhält. Der Reaktionsverlauf der Natronlauge mit der Zellulose ist von verschiedenen Forschern[1]) eingehend untersucht worden. Trotzdem herrschen über die chemische Zusammensetzung der röntgenographisch festgestellten Natronzellulose I noch Meinungsverschiedenheiten. Nach dem Abpressen und Zerfasern wird die Alkalizellulose in Reifekästen der Vorreife unterzogen, wobei durch den oxydativen Eingriff des Luftsauerstoffs ein Abbau der Zellulosemoleküle stattfindet und nach erfolgter Lösung die Viskosität der Spinnlösungen herabgesetzt wird. Alsdann wird die gereifte Alkalizellulose in Sulfidiertrommeln oder sogenannten Xanthatknetern mit CS_2 versetzt, wobei sich nach folgendem Schema Zellulosexanthogenat bildet:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \cdot NaOH + CS_2 \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-C\begin{matrix} S \\ \diagup\!\!\diagdown \\ SNa \end{matrix} + H_2O.$$

Die Analyse von Zellulosexanthogenaten hat gezeigt, daß weder sämtliche Glukosereste noch sämtliche Hydroxylgruppen der einzelnen Glukosen xanthogeniert werden müssen, um daraus Viskosen herstellen zu können. Lieser[2]) nimmt an, daß die primäre Xanthogenatreaktion eine mizellare Oberflächenreaktion ist und daß das Mizellinnere nicht an der Reaktion beteiligt ist. Das im Reaktionsprodukt festgestellte Verhältnis von 1 CS_2 : 2 $C_6H_{10}O_5$ wird von manchen Autoren als Kennzeichen einer stöchiometrischen Verbindung, im Gegensatz dazu von Lieser und anderen als pseudostöchiometrisches Verhältnis aufgefaßt. Eine Bestätigung der Ansicht von Lieser, daß sich die Reaktion der Alkalizellulose durch den Schwefelkohlenstoff nur außerhalb der gittermäßig geordneten Bereiche vollzieht, erbringen Schramek und Küttner[3]). Sie konnten durch Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß im faserigen Xanthogenat beträchtliche Anteile von nicht xanthogenierten Natronzellulose I-Kristalliten vorhanden sind. Auch zeigt nach den genannten Autoren die verdickte Viskose ebenfalls Interferenzen von Natronzellulose. Zu einem anderen Ergebnis kommen Staudinger und Zapf[4]), die auf Grund viskosimetrischer Messungen zu dem Schluß kommen, daß sich die Lösungen von Zellulosexanthogenaten völlig wie die von heteropolaren linear makromolekularen Molekülkolloiden verhalten. Bredée[5]) schließt sich der Ansicht von Staudinger an. [Vergleiche auch die Entgegnung von Schramek[6]) auf die Abhandlung von Bredée.] Die frisch hergestellte Viskose ist unter normalen Bedingungen nicht verspinnbar; sie muß einen Reifeprozeß durchmachen, die sogenannte Nachreife, hierbei spielen sich nebeneinander chemische und kolloidchemische Vorgänge ab.

Die chemischen Vorgänge während der Viskosereife äußern sich darin, daß sich das Verhältnis von Zellulose zu gebundenem Schwefelkohlenstoff mit zunehmender Reifezeit zugunsten der Zellulose verschiebt. Es tritt eine Verarmung der Zellulose an lyophilen Sulfthiokarbonatresten ein; die Löslichkeit wird herabgesetzt und dadurch aggregieren die Teilchen zu größeren Gebilden. Diese Aggregation ruft eine Viskositätserhöhung der Viskose hervor, ohne daß eine wesentliche Änderung des Polymerisationsgrades der Zellulose beobachtet wird.

Beim Spinnen koaguliert und regeneriert man meist gleichzeitig in einem sauren Fällbad, wobei sich wieder eine Anzahl nebeneinander verlaufender chemischer und kolloidchemischer Vorgänge abspielen. Von den vielen chemischen Reaktionen sei nur die wichtigste, die Regeneration der Zellu-

[1]) Vgl. Meyer-Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940).

[2]) Th. Lieser, Chemiker-Ztg. **60**, 387 (1936); Liebigs Ann. Chem. **438**, 132; **470**, 104.

[3]) W. Schramek und F. Küttner, Kolloid-Beih. **62**, 331 (1935).

[4]) H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. N. F. **156**, 270 (1940).

[5]) H. L. Bredée, Kolloid-Z. **94**, 81 (1941).

[6]) W. Schramek, Kolloid-Z. **94**, 92 (1941).

lose durch Abspaltung der Xanthatgruppen, genannt. Neben diesem Regenerationsvorgang vollzieht sich die Koagulation, deren Ablauf vom jeweiligen Zustand der Viskose, beispielsweise der Nachreife, abhängig ist. So ist die Aggregation beim Reifeprozeß von großem Einfluß auf die Koagulation und, wie weiter unten gezeigt werden wird, auf die textilen Eigenschaften der Regeneratfasern.

In vorliegender Arbeit soll die Abhängigkeit der Eigenschaften der Regeneratfasern von der Herstellungsweise der Viskose untersucht werden, wobei, um einfache und übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, Xanthogenierungsgrad, Spinnbedingungen, Fällbadzusammensetzung und Temperatur, Eintauchtiefe der Düse und Abzugsgeschwindigkeit konstant gehalten wurden. Variiert wurde zunächst lediglich die Herstellungsart der Viskose durch Veränderung der Vor- und Nachreife und der Tauchungsart.

II. Methodisches zur Versuchsausführung.

a) Herstellungsarten der Viskose.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Versuche wurde ein Fichtenzellstoff mit einer α-Zahl von 81 Proz. und einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 940 verwendet. Dieser wurde bei einem Teil der Versuche gleichartig in 18proz. NaOH 2 Stunden lang bei 20° C getaucht, auf das dreifache seines Ausgangsgewichtes abgepreßt, darauf 2 Stunden lang in einem Küppers-Zerfaserer bei 18—20° C zerfasert, und die Alkalizelluse einer Vorreife von 1, 2, 3 und 5 Tagen bei konstanter Temperatur von 20° C unterzogen. Ein weiterer Teil der Versuche wurde so abgeändert, daß im Anschluß an die Tauchung mit 18proz. NaOH eine Nachtauchung mit schwächeren Laugen von 12, 13 oder 14 Proz. NaOH vorgenommen wurde. Durch diese Nachbehandlung sollte erstens eine Vergleichmäßigung und Verlangsamung des Abbaues der Alkalizellulose während der Vorreife[7]) und zweitens ein Herauslösen der im Zellstoff noch vorhandenen Hemizellulosen und niedermolekularen Bestandteile stattfinden. Die auf diese Weise erhaltenen Na-Zellulosen wurden gleichmäßig einer zweitägigen Vorreife unter den oben angeführten Bedingungen unterworfen.

Die Xanthogenierung und Lösung der Na-Zellulose wurde in einem Xanthatkneter der Firma Küppers-Aachen in der Weise ausgeführt, daß mit 35 Proz. CS_2, bezogen auf den Zellulosegehalt der Alkalizellulose, 2 Stunden xanthogeniert und das so erhaltene Xanthogenat stufenweise mit anfänglich 11proz. NaOH, und im Anschluß daran mit einer ca. 3proz. Lauge dispergiert wurde. Diese Besonderheit der Lösung erfolgte aus dem Grunde, weil bei einer Behandlung des faserigen Xanthogenats mit 11proz. NaOH ein Quellungsmaximum auftritt. Dieses hochgequollene Xanthogenat ist der hierauf folgenden endgültigen Dispergierung mit einer schwächeren Lauge leichter zugänglich und führt so zu einer größeren Gleichmäßigkeit der Viskosen. Der Alkali- und Zellulosegehalt wurde auf je 7 Proz. eingestellt.

b) Verspinnungsarten.

Die Viskosen, die aus diesen verschieden behandelten und gereiften Alkalizellulosen hergestellt wurden, unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. Viskosität und Dispersitätsgrad, teils stark voneinander. Sie wurden nach folgenden Verfahren versponnen:

a) Kunstseidendüsenverfahren,
b) Trichterstreckverfahren.

Die nach dem Düsenverfahren hergestellten Kunstfasern wurden auf einer normalen Kunstseidenspinnmaschine der Firma Carl Hamel-Schönau bei Chemnitz gesponnen. Als Fällbad wurde ein Müller-Bad folgender Zusammensetzung gewählt:

12,5 Proz. H_2SO_4,
22,0 Proz. Na_2SO_4,
1,5 Proz. $ZnSO_4$.

Gesponnen wurde bei konstanter Abzugsgeschwindigkeit von 50 m/Min., und zwar entweder durch direkten Abzug von der Düse mittels Spule, bzw. mit einer zwischen Düse und Spule geschalteten Glasstab-Fadenbremse[8]). Der Reifegrad der Viskose wurde nach Hottenroth durch Elektrolytkoagulation mit Chlorammon bestimmt. In vielen Fällen wurde in Parallelbestimmungen die γ-Zahl nach Fink, Stahn und Mathes[9]) ausgeführt.

Es wurden hierbei die folgenden Ergebnisse erhalten:

γ-Zahl	42	35	33	31	28	25	23,5	22	19	17
HR.	16,9	13;6	12	10,5	8,9	7,7	7,1	6,2	5,2	3,3

Diese Werte zeigen, wie auch aus Fig. 1 hervorgeht, daß zwischen der Anzahl der xanthogenierten Gruppen und der Hottenroth-Zahl eine lineare Beziehung besteht.

[7]) DRP. IVc/12 O Nr. 711428; Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

[8]) Schramek und Zehmisch, Kolloid-Beih. **48**, 104 (1938).

[9]) Fink, Stahn und Mathes, Angew. Chem. **47**, 602 (1934).

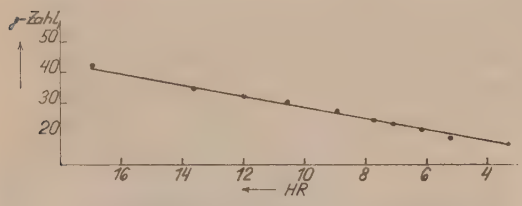


Fig. 1. Abhängigkeit der γ-Zahl vom Reifegrad der Viskose.

Es wurde von dem Reifegrad an gesponnen, den die Viskose nach beendigter Entlüftung zeigte, bis in das Reifegebiet, in dem eine ordnungsgemäße Fadenbildung und damit Abzugsmöglichkeit gerade noch vorhanden war. Auf die hierbei erzielten Eigenschaften und Faserformen der erhaltenen Kunstseiden soll in einem späteren Kapitel besonders eingegangen werden.

Die Herstellung des Fasergutes nach dem Trichterstreckverfahren erfolgt analog dem Kupferspinnverfahren. Während bei der oben beschriebenen Spinnart Koagulation und Regeneration der Viskose zur Regeneratfaser zeitlich im Säurefällbad nahezu zusammenfallen, von einer teilweisen Nachregeneration auf den Spinnspulen abgesehen, erfolgt bei dem Trichterstreckverfahren Koagulation und Regeneration wohl kontinuierlich, jedoch zeitlich und räumlich getrennt. Durch die hierbei angewandte Methode der Koagulation im neutralen bis alkalischen Medium ist eine bedeutend weitgehendere Verstreckung der noch nicht fixierten Faser als bei dem direkten Düsenverfahren ermöglicht worden. Diese verstärkte Verzugsmöglichkeit hat zur Ausbildung von Spinnbrausen geführt. Während beim normalen Kunstseidenspinnen die Größe der Austrittsöffnungen der Düse bei 0,09 mm liegt, beträgt die Lochgröße der Spinnbrausen für das Trichterstreckverfahren 0,8 mm, das heißt, daß im zweiten Falle eine bereits 80mal stärkere Faser die Düse verläßt. Um auf denselben Titer zu kommen wie bei einer nach dem ersten Verfahren gesponnenen Faser, ist eine 80mal stärkere Verstreckung erforderlich. Diese, für eine Viskoseseide bzw. Zellwolle außerordentlich starke Verstreckung, die im Gegensatz zur Kupferseide, die aus der bedeutend verstreckbareren Kupferamin-Zellulose-Lösung, aus der viel weniger spinnbaren Viskose entsteht, erfordert eine besondere Ausbildung der Spinntrichter, in denen der Hauptteil der Verstreckung vor sich geht. Aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, wurde das im DRPa. D82427 gekennzeichnete offene Trichtersystem gewählt. Da die Geschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen beschränkt ist, mit der die aus der Brause austretende Viskose, auf Grund ihrer eben erwähnten geringen Spinnbarkeit, abgezogen werden kann, mußte die Durchflußgeschwindigkeit der Koagulationsflüssigkeit durch den Spinntrichter so geregelt werden, daß eine Maximalgeschwindigkeit von 50—60 m/Min. nicht überschritten wird. Da aber die Austrittsgeschwindigkeit der Flüssigkeit aus dem offenen Trichter direkt proportional der Fallhöhe und dem Querschnitt des Ausflußrohres, unter Vernachlässigung des Reibungswiderstandes an den Wandungen ist, andererseits aber eine genügend große Fallhöhe als Koagulationsstrecke zur Verfügung stehen muß, kann eine beliebige Verlängerung des Trichters nicht erfolgen. Würde man hierbei über eine gewisse Strömungsgeschwindigkeit hinausgehen, so würde das mit übermäßiger Geschwindigkeit durchfließende Koagulationsbad die einzelnen noch ungefestigten Fasern zerreißen. Bereits bei der hier angewandten begrenzten Durchflußgeschwindigkeit zerreißt ein gewisser Teil der Einzelfasern. Dies gibt dem fertigen Produkt einen flüssigen, wollähnlichen Charakter. Während es beim Kupferseidespinnverfahren möglich ist, den aus dem langsamen Wasserstrome des geschlossenen Trichters austretenden, bereits fertig regenerierten Faden direkt auf eine vorgeschaltete Abzugsvorrichtung aufzunehmen und weiterzuführen, ist diese Möglichkeit beim Viskosespinnen deshalb nicht gegeben, weil einerseits der Faden beim Austritt aus dem Trichter sich noch im Koagulationsprozeß befindet, deshalb mechanisch noch in keiner Weise beansprucht, sondern allein von der strömenden Fällflüssigkeit getragen werden darf, andererseits beim offenen Trichter die Ausflußgeschwindigkeit der Fällflüssigkeit viel zu groß ist, um den noch weichen unfertigen Faden auf irgend eine Weise aus dem schnellen Flüssigkeitsstrome herauszuführen. Die Versuchsanordnung wurde aus diesen Gründen so getroffen, daß die Viskose aus hängenden Spinnbrausen (Fig. 2) in die zentrisch unter diesen angeordneten Spinntrichter Tr eintrat. Diese wurden von der Koagulationsflüssigkeit, in vorliegendem Falle in je nach Reifegrad temperiertem Leitungswasser, durchströmt. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt mit der Verjüngung des Trichters umgekehrt proportional dem Querschnitt desselben und direkt proportional der Quadratwurzel der Fallhöhe zu. Von dem durchströmenden Wasser werden die aus der Brause austretenden Viskosefäden koaguliert und gleichzeitig verstreckt. Das Ausflußrohr des Trichters war in seinem untersten

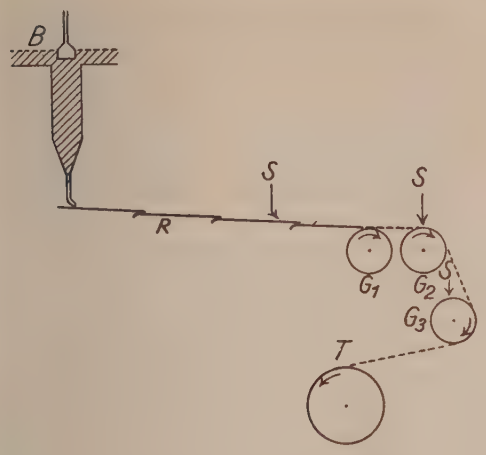


Fig. 2. Schema der Trichterspinnmaschine. (DRPa. D 82427, Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.)

Teile so ausgebildet, daß es in leicht geschwungenem Bogen seine Koagulationsflüssigkeit und damit den Faden in eine Rinne R weitergab, in der sowohl eine weitere Koagulation des Fadens, als auch ein ruhiges Abfließen des Wassers ohne weitere Erhöhung der Abflußgeschwindigkeit stattfand. Gleichzeitig wurde in dieser Rinne ein großer Teil des Wassers vom Hauptstrom getrennt, so daß es gelang, den weitgehend durchkoagulierten Faden auf Galetten G_1, G_2, G_3 aufzunehmen. Auf den Galetten, deren Umlaufsgeschwindigkeit so geregelt war, daß die jeweils nachfolgende Galette um ein geringes schneller lief als die vorhergehende, wurde dem Faden eine zusätzliche weitere Verstreckung erteilt. Auf den Galetten erfolgte auch die Fixierung und Regenerierung der bisher nur koagulierten Xanthogenatfasern durch stufenweise Säuerung S zur Regeneratfaser. Von den Galetten wurde der Faden weiter auf eine Trommel T aufgehaspelt und hier vollständig durchregeneriert. Die Säuerung erfolgte mit einem Fällbade folgender Zusammensetzung:

6,5 Proz. H_2SO_4,
12,0 Proz. Na_2SO_4,
0,75 Proz. $ZnSO_4$.

Während anfänglich bei dieser Versuchsreihe eine Säuerung ausschließlich auf den Galetten erfolgte, wurde im weiteren Verlauf der Versuche aus spinntechnischen Gründen die Absäuerung bereits im letzten Drittel der Rinne vorgenommen. Diese Abänderung ergab ein besseres Spinnen, kaum noch Fadenbruch, und weiter hatte das nach dieser Art gesponnene Material einen weicheren, offeneren Charakter. Auf eine Zugabe irgendwelcher koagulationsbeschleunigender Elektrolyte, wie Säure oder auch neutrale Salzlösungen, zur Fällflüssigkeit im Trichter wurde bewußt verzichtet.

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde die Viskose im Trichterstreckverfahren bei Reifegraden von 3,0—0,1 Hottenroth-Einheiten versponnen. Um in diesen niedrigen Gebieten mit einiger Genauigkeit die Reifegradbestimmung ausführen zu können, wurde die Hottenroth-Bestimmung in der Art abgeändert, daß zu einer Einwaage von 20 g Viskose 30 ccm H_2O unter Rühren zugegeben und diese verdünnte Viskose an Stelle der üblichen 10proz. mit einer 1proz. NH_4Cl-Lösung bis zum erforderlichen Elektrolytkoagulationsgrad versetzt wurde. Um eine Kontrolle über die Genauigkeit der abgeänderten Methode zu haben, wurden Parallelbestimmungen zwischen den beiden Methoden ausgeführt, die zeigten, daß die hieraus sich ergebenden Werte bis auf $\pm$ 0,1 Einheiten übereinstimmten. Auf Grund dieser Voruntersuchungen wurden die Bestimmungen so ausgeführt, daß bis zu einer Hottenroth-Zahl von $>2{,}0$ die normale, bei weiterer Reife die abgeänderte Methode zur Anwendung kam.

Wenn bereits früher erwähnt wurde, daß die Spinnmasse in temperiertes Wasser gesponnen und zur Koagulation gebracht wurde, so bedarf dies folgender Ergänzungen: Die zur kontinuierlichen Fadenbildung erforderliche Temperatur des Koagulationsbades ist in erster Linie abhängig vom Reifegrad der Viskose. Läßt man eine Viskose mit einem für das normale Kunstseidendüsenverfahren üblichen Reifegrad aus einer Düse in Wasser eintreten, so macht man die Beobachtung, daß die austretende Viskose sich in dem umgebenden Wasser ohne Koagulationserscheinungen löst. Dieser Vorgang ändert sich auch kaum bei Erhöhung der Wassertemperatur. Bei zunehmender Reife der Viskose verschiebt sich jedoch auch in reinem Wasser die Tendenz des „In-Lösung-gehens" zugunsten der Koagulation der Spinnmasse. Das Einsetzen der Koagulation kann nun weitgehend in Richtung höherer Hottenroth-Grade durch Heraufsetzen der Temperatur der Fällflüssigkeit verschoben werden. Bei dem angewendeten Trichterstreckspinnverfahren ist es jedoch nicht möglich, durch einfache Erhöhung der Fällbadtemperatur eine Viskose beliebiger Reife zu verspinnen. Es wurden bei den vorliegenden Versuchen hauptsächlich Viskosen mit 3,5—0,5 Hottenroth-Graden versponnen. Für diesen Reifebereich ließen sich

die in folgender Tabelle angeführten Werte ermitteln:

HR.	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
°C	45–50	40–45	35–40	30–35	25–30	20–25	15–20

Diese angegebenen Werte gelten nur roh und lassen sich nur als Anhaltspunkt benutzen.

Wie bereits oben erwähnt, wird die austretende Spinnmasse bei diesem Verfahren einem für Viskose äußerst starken Verzug unterzogen, das bedeutet aber, daß die Viskose eine hohe Spinnbarkeit besitzen muß, um diese Verstreckung ohne Zerreißen der einzelnen Fasern zu ertragen. Es darf also die eintretende Koagulation nicht zu schnell erfolgen, da sonst die eben erwähnte erforderliche Spinnbarkeit verloren geht. Rein äußerlich ist dies daran zu erkennen, daß man keinen zusammenhängenden Faden, sondern nur Bruchstücke erhält. Leitet man den Prozeß aber durch Herabsetzung der Temperatur des ersten Bades so, daß die Spinnbarkeit der Viskose recht lange gewahrt bleibt, so besteht die Gefahr einer ungenügenden Koagulation und führt im Zusammenhang damit zu einer Verklebung der Einzelfasern. Dadurch wird aber auch das Überführen des Fadens auf die Abzugsorgane erschwert.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß ohne besondere zusätzliche Hilfsmittel allein durch das Spinnverfahren eine wollähnliche, gekräuselte Faser entsteht.

III. Einfluß der Vorreife auf die Fasereigenschaften.

Es ist eine Erfahrungstatsache, daß frisch hergestellte Alkalizellulosen sehr zähflüssige Viskosen liefern, die sich schwer verspinnen lassen. Um die Viskosität der Spinnlösungen herabzusetzen, läßt man Alkalizellulosen unter der Einwirkung der Luft altern, was man als Vorreife bezeichnet. Die sich bei der Vorreife abspielenden Vorgänge sind noch nicht restlos aufgeklärt worden. Wie man unter anderem aus der Viskositätsabnahme der Viskosen schließen kann, findet bei der Vorreife durch oxydativen Abbau eine Depolymerisation des Zellulosemoleküls statt, und es hat sich auch gezeigt, daß Natronzellulose beträchtliche Mengen Luftsauerstoff aufnimmt. Über die Reaktionsweise des Sauerstoffs auf die Alkalizellulose wird von Staudinger und Jurisch[10]) angenommen, daß sich drei verschiedene Prozesse nebeneinander abspielen:

1. Oxydativer Abbau der Verunreinigungen,
2. Angriff an den Glukoseresten,
3. oxydativer Abbau der Ketten.

Der oxydative Abbau der Hauptvalenzketten erfolgt so, daß die Sauerstoffbrücken zwischen den Glukoseresten gesprengt werden. Bemerkenswert ist, daß die Sprengung der Sauerstoffbrücken nicht an den Kettenenden stattfindet, sondern wahllos an einer beliebigen Stelle. Hieraus kann man die starke Viskositätserniedrigung von Lösungen mit langen Zelluloseketten erklären, die durch ganz geringe Mengen Sauerstoff hervorgerufen wird. Nach Staudinger benötigt ein Molekül Zellulose nur 4 Sauerstoffatome, um in zwei Bruchstücke gespalten zu werden. 324 kg native Zellulose vom Polymerisationsgrad 2000 würden demnach nur 64 g Sauerstoff benötigen, um auf den mittleren Polymerisationsgrad 1000 abgebaut zu werden[11]), dagegen müßte die gleiche Menge abgebauter Zellulose vom Polymerisationsgrad 200 mit der zehnfachen Menge Sauerstoff, also mit 640 g, reagieren, um auf den halben Polymerisationsgrad = 100 abgebaut zu werden.

Dieses Beispiel macht die hohe Sauerstoffempfindlichkeit der langen Kettenmoleküle der Zellulose verständlich. Infolgedessen ist eine starke Depolymerisation des Zellulosemoleküls von 3000 bis ca. 1000 bei der Herstellung von Zellstoff aus Holz durch Aufschluß und Bleiche schwer vermeidbar.

Bestimmung des Polymerisationsgrades der Zellulose durch Viskositätsmessungen.

Nach Staudinger[12]) läßt sich das Molekulargewicht von Stoffen mit unverzweigten Fadenmolekülen mit Hilfe viskosimetrischer Messungen ermitteln. Für verdünnte Lösungen dieser Stoffe besteht direkte Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Viskosität und es gilt folgende Beziehung:

$$\eta_{sp}/c = Km \cdot P, \quad (\eta_{sp} < 0{,}15),$$

wobei η_{sp} die spezifische Viskosität, c die Konzentration in g/l, P der Polymerisationsgrad und Km eine Konstante bedeutet, die für Zellulose in Kuoxam $5 \cdot 10^{-4}$ beträgt.

Zur viskosimetrischen Bestimmung des Polymerisationsgrades wurde eine Apparatur benutzt, die ähnlich gebaut ist wie die von Lottermoser und Wultsch[13]). Auf sorgfältigen Luftabschluß

[10]) Staudinger und Jurisch, Papierfabrikant **35**, 459 (1937).

[11]) Vgl. K. Götze, Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren (Berlin 1940).

[12]) Vgl. z. B. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1940).

[13]) A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).

wurde großer Wert gelegt, daher war die gesamte Apparatur mit Normalschliffen versehen. Zur Entfernung der Luft diente eine Ölpumpe mit Luftballast. Als inertes Gas wurde Reinstickstoff von Osram benutzt, der nach Angaben der Firma weniger als $^1/_{10000}$ Proz. O_2 enthält und der infolgedessen ohne weitere Reinigung verwendet werden kann. Die Viskositätsmessungen wurden in dem von Staudinger modifizierten Kapillarviskosimeter nach Ostwald vorgenommen, mit Durchflußzeiten für das Lösungsmittel von 110—130 Sek. Als Lösungsmittel verwandten wir ein sulfathaltiges Kuoxam mit 13 g/Lit. Cu und 200 g/Lit. NH_3, das durch Auflösen von basischem Kupfersulfat in ca. 25proz. Ammoniakwasser hergestellt wurde. Die Zelluloseeinwaagen wurden so gewählt, daß die spezifische Viskosität Werte zwischen 0,10 und 0,15 annimmt, denn bei $\eta_{sp} > 0{,}15$ besteht nach Staudinger keine lineare Beziehung zwischen η_{sp} und c, also keine Gültigkeit der Beziehung, während sich bei $\eta_{sp} < 0{,}10$ die experimentellen Meßfehler zu stark auswirken.

a) Einfluß der Vorreife auf den Polymerisationsgrad[14]).

Ein weiterer und beabsichtigter Abbau des Zellulosemoleküls tritt, wie schon eingangs erwähnt, bei der Vorreife ein. Der Abbau während der Vorreife an der Luft ist eine Funktion der Temperatur, der Laugenkonzentration und der Zeit. Bei der graphischen Darstellung, welche den Zusammenhang zwischen Reifezeit und Polymerisationsgrad veranschaulicht, erhält man Kurven, die aus den oben diskutierten Gründen im Gebiet der kurzen Reifezeiten und hohen Polymerisationsgrade steil abfallen, was auch schon von Lottermoser und Wultsch[15]) festgestellt worden ist (siehe weiter unten). Ein weiterer Abbau findet bei der Xanthogenierung statt, der wohl besonders durch die dabei auftretende Reaktionswärme hervorgerufen wird und selbstverständlich auch von dem DP. der Alkalizellulose abhängig ist. Wie die eigenen Versuchsergebnisse in der Tabelle I zeigen, ist der Abbau um so stärker, je größer der DP. der zur Xanthogenierung verwandten Alkalizellulose ist.

Tabelle I. Abbau der Zellulose bei der Xanthogenierung.

DP. der Alkalizellulose	DP. des Regenerats nach Xanthogenieren und Lösen	Abbau in Proz.
586	490	16
509	417	18
500	400	20
413	380	8
305	295	3

Beträgt der Polymerisationsgrad der Alkalizellulose 500, so wird bei unseren Xanthogenierungsbedingungen ein Abbau von 80—100 beobachtet, bei 400 beträgt der Abbau 30, während beim Polymerisationsgrad 300 nur eine Erniedrigung um 10 eintritt. Den Abbau der Zellulose im Verlauf der Herstellung der Regeneratfaser veranschaulicht Fig. 3.

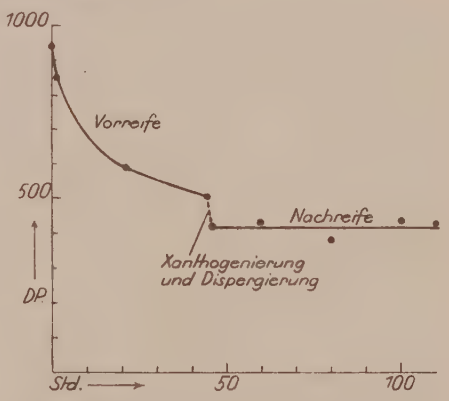


Fig. 3. Abbau der Zellulose im Verlauf der Viskoseherstellung.

Nur während der Vorreife und der Xanthogenierung wird der Polymerisationsgrad herabgesetzt, während die Nachreife der Viskose keinen oder nur sehr geringen Einfluß ausübt, was sich mit der Beobachtung von Lottermoser und Wultsch (loc. cit.) deckt. Die genannten Verfasser geben dafür die plausible Erklärung, daß der Angriff des Luftsauerstoffes auf die Zellulose in der dichten Viskose bei der geringen Alkalikonzentration viel schwächer sein muß als bei der lockeren Alkalizellulose.

b) Einfluß der Vorreife auf die Reißfestigkeit.

Nach Staudinger[16]) hat der Polymerisa-

[14]) Die Kapitel: „Einfluß der Vorreife auf den Polymerisationsgrad, Reißfestigkeit und Alkalilöslichkeit" sind bereits in zwei vorhergehenden Veröffentlichungen behandelt worden. Vgl. H. Schwarz und H. A. Wannow, Kolloid-Z. **97**, 193 (1941); H. A. Wannow und H. Schwarz, Kolloid-Z. **98**, 180 (1942).

[15]) A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).

[16]) H. Staudinger und F. Reinecke, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 280 (1939); H. Staudinger und

Tabelle II. Abhängigkeit der Reißfestigkeit der Regeneratfaser von Polymerisationsgrad und Hottenrothzahl.

Nr.	HR	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
							Reifezeit der Alkalizellulose: 20 Stunden									
1	g/den								1,9			1,4				
	DP.								485			495				
2	g/den							1,75					1,55			
	DP.							490					475			
3	g/den								1,9							
	DP.								475							
4	g/den						1,6									
	DP.						470									
							Reifezeit der Alkalizellulose: 45 Stunden									
5	g/den	2,0				2,45		2,5			1,75		1,70	1,4	1,4	
	DP.	430														
6	g/den				2,6		2,5					1,95		1,45		1,5
	DP.															420
7	g/den		2,2		2,35		2,45		2,4							
	DP.								425							
8	g/den					2,4	2,6		2,2		2,2	1,9				
	DP.											435				
							Reifezeit der Alkalizellulose: 68 Stunden									
9	g/den					2,15				2,05					1,3	
	DP.					375				370					370	
10	g/den										1,9					
	DP.										360					
11	g/den						1,9			2,0	1,8		1,6			1,4
	DP.						360									
12	g/den						2,0					1,7		1,8		
	DP.						340					350		370		
13	g/den		1,9				1,9				1,7		1,5	1,4		
	DP.		365								360					
14	g/den									1,6		1,45		1,4	1,35	
	DP.											350				
							Reifezeit der Alkalizellulose: 120 Stunden									
15	g/den						2,1						1,3			1,6
	DP.						290									290
16	g/den						2,0			2,0			1,5			1,4
	DP.															290
17	g/den			2,1			2,0			1,7	1,5					
	DP.			280												
18	g/den		1,9			2,0		1,9	1,7				1,5			1,4
	DP.					290										
19	g/den			2,0				1,9	1,7		1,5	1,5	1,4	1,3		1,3
	DP.			295												300

tionsgrad einen großen Einfluß auf die Eigenschaften und das Verhalten der Zellulose. Er konnte zeigen, daß zwischen dem Durchschnittspolymerisationsgrad und den mechanischen Daten von Baumwollen, die durch Säurebehandlung abgebaut wurden, Zusammenhänge bestehen. Die Festigkeiten verschlechtern sich beim Abbau von DP. = 3000 bis DP. = 700 nur unwesentlich; erst unterhalb von DP. = 700 wird eine starke Festigkeitsabnahme beobachtet. Aus diesen Beobachtungen folgert Staudinger, daß das Be-

J. Jurisch, Zellwolle, Kunstseide, Seide **44**, 377 (1939); H. Staudinger, M. Sorkin und E. Franz, Melliand Text.-Ber. **18**, 681 (1937).

Tabelle III. Die maximale Reißfestigkeit in Abhängigkeit von dem Polymerisationsgrad.

Vorreife in Stunden	DP.	g/den*)
20	482	1,90
45	426	2,60
68	365	2,00
120	300	2,00

*) graphisch ermittelte Werte.

streben der Kunstfaserindustrie dahin gehen müßte, den Polymerisationsgrad der erzeugten Fasern auf etwa 700 zu erhöhen. Bei einer weiteren Steigerung des Polymerisationsgrades über 700 sei keine wesentliche Verbesserung der Fasern mehr zu erwarten, dagegen wird die Viskosität der Spinnlösungen so groß, daß ein Verspinnen bei geeigneter Zellulosekonzentration nicht mehr möglich ist.

Die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Kunstfasern und dem Polymerisationsgrad sind, worauf Staudinger hinweist, komplizierter als bei den natürlichen Fasern, da andere Faktoren, wie sie besonders bei der Fadenbildung auftreten, von großem Einfluß auf die Eigenschaften der Regeneratfaser sein können und nicht außer acht gelassen werden dürfen.

Die Nachprüfung dieser allgemeinen Angaben ist bisher aber erschwert gewesen, da bei den zur Verfügung stehenden Handelsmarken zuverlässige Mitteilungen über die Herstellungsmethode kaum zu erhalten waren. Unsere eigene Versuchsanlage ermöglichte es jedoch, die Bedingungen der Faserherstellung so zu wählen, daß bei genauer Kenntnis des Spinnverfahrens ein klares Bild von Einfluß des Polymerisationsgrades auf die Reißfestigkeit der Fasern erhalten werden konnte.

Es soll nun an Hand des Zahlenmaterials in Tabelle II und III versucht werden, den Einfluß des Durchschnittspolymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften der Zelluloseregeneratfasern nachzuprüfen. Wir kommen dabei zu folgendem Ergebnis: Aus Viskosen, die aus 20 Stunden gereiften Alkalizellulosen hergestellt sind, werden Fasern von hohem DP. = 482 (470—500) erhalten, ihre Festigkeit ist gering (maximal 1,90 g/den). Bei Anwendung längerer Reifezeiten steigen die Festigkeiten an, fallen aber bei weiter ausgedehnten Reifezeiten wieder ab. Unsere Untersuchungen ergeben, daß bei Reifezeiten zwischen 70 und 120 Stunden kein wesentlicher Abfall der Festigkeit mehr eintritt. Weiterhin geht hervor, daß bei etwa 45 Stunden Vorreife eine maximale Festigkeit der Fasern erhalten wird.

Wird, wie oben erwähnt wurde, in dem Bestreben, den Polymerisationsgrad der Spinnlösung zu erhöhen, die Reifezeit der Alkalizellulose immer weiter abgekürzt, so kann vielfach beobachtet werden, daß die Viskositäten der erhaltenen Spinnlösungen in einem Maße ansteigen, das nicht der Zunahme des Polymerisationsgrades zu entsprechen scheint. So beträgt die Viskosität einer 20 Stunden gereiften Viskose durchschnittlich 30—40000 cp, dagegen bei 120 Stunden etwa 2000 cp. Außerdem wird der Zustand der erhaltenen Viskose sichtlich so verändert, daß die bei geringeren Polymerisationsgraden glatte Zellulosedispersion von einer bestimmten Grenze an ein grießliches Aussehen — besonders im Spinnfaden — erhält. Dabei nehmen die Filtrationsschwierigkeiten beträchtlich zu, was bei dem normalen Kunstseidespinnverfahren bis zum Durchdrücken der Düsen-Filter bei allmählichem Zusetzen der Düsen führt.

Untersucht man eine derartige Viskose nach dem von E. Kühnel[17]) angegebenen Verfahren, so muß man die Feststellung machen, daß die Viskose trotz Verdünnen mit 5 Proz. NaOH kaum filtrierbar ist. Es wurde deshalb von W. Schramek und H. Schwarz[18]) die Untersuchungsmethode dahin abgeändert, daß nach erfolgter Verdünnung der Viskose mit dest. H_2O im Verhältnis 1:9 an Stelle der langwierigen Filtration ein Zentrifugieren trat. Das hierbei erhaltene Sediment zeigte bei mikroskopischer Untersuchung Quell- und Auflösungsformen der Tracheidenfaser in den verschiedensten Stadien. Diese nicht in Lösung gegangenen Faserbruchstücke des Ausgangsmaterials finden sich beim Verspinnen derartiger Viskosen als Einschlüsse in den daraus hergestellten Kunstfasern (Fig. 4). Parallel mit der Vergröberung dieser Faserbruchstücke vollzieht sich dann, trotz Erhöhung des Polymerisationsgrades der Spinnlösung, das Absinken der mechanischen Eigenschaften. Es hat sich gezeigt, daß die Festigkeiten der Fasern nicht mit dem Beginn des Auftretens mikroskopisch feststellbarer Zellulosebruchstücke in der Viskose absinken, sondern die Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften tritt erst von dem Augenblick an ein, in dem die mikroskopisch festgestellten Teilchen eine gewisse Größe überschreiten. Fig. 5. stellt das Sediment einer Zellulosedispersion dar, die sich zwar noch gut verspinnen läßt, aber bereits verminderte Festigkeitswerte ergab.

[17]) E. Kühnel, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 369, 394 (1939).

[18]) W. Schramek und H. Schwarz, Mitteilung des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie in Dresden **3**, 41 (1941).

Fig. 4. Faserbruchstücke in Zellwollfasern.

Fig. 6 dagegen zeigt das Sediment aus einer Zelluloselösung, die bei beträchtlicher Menge der gezeigten mikroskopischen Teilchen noch vollwertige Festigkeitseigenschaften zeigt.

Hieraus geht hervor, daß die Art der Aufteilung der Zellulose von ausschlaggebender Bedeutung auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern ist. Grobe Faserbruchstücke in der Viskose, wie sie beispielsweise Fig. 5 zeigt, verursachen eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Weiterhin geht hervor, daß der Aufteilungsgrad der Zellulose von der Reifezeit abhängig ist. Bei kurzen Reifezeiten werden grobe Faserbruchstücke in der Viskose erhalten; bei langen Reifezeiten nähert sich der Lösungszustand der Viskose der submikroskopischen bis molekularen Dispersion.

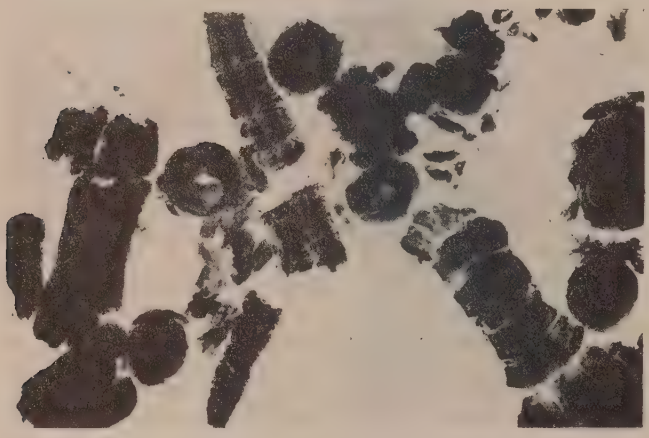


Fig. 5. Grobe Faserbruchstücke, welche die mechanischen Eigenschaften der Fasern verschlechtern.

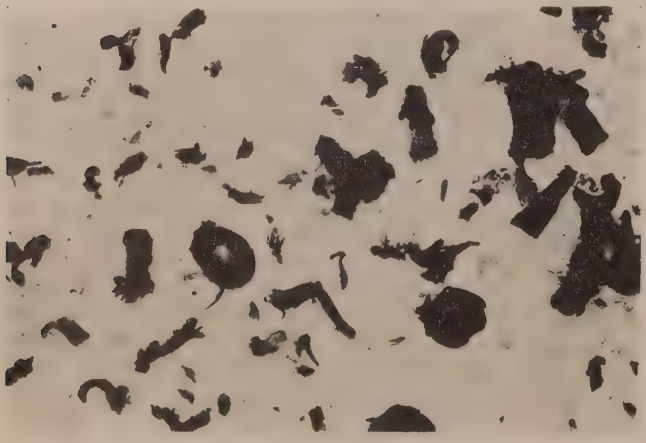


Fig. 6. Feine Faserbruchstücke, welche die mechanischen Eigenschaften der Fasern nicht verschlechtern.

Das Absinken der Reißfestigkeit trotz Zunahme des Polymerisationsgrades kann so auf die ungenügende Dispergierung der Zellulose bei kurzen Reifezeiten zurückgeführt werden. Bei längeren Reifezeiten werden dagegen feinere Dispersionen und somit höhere Festigkeiten der Fäden erhalten, trotz Erniedrigung des Polymerisationsgrades. Die mechanische Festigkeit der Regeneratfaser ist bei gleichen Spinnbedingungen von zwei verschiedenartig und entgegengesetzt wirkenden Faktoren abhängig. Der Einfluß des Polymerisationsgrades ist bekannt; mit steigendem DP. findet man nach Staudinger wachsende Festigkeiten. Der Einfluß der Aufteilung und der Aggregation der Zellulose in der Viskose ist unbekannt, fest steht aber, daß grobe Teilchen die Faserfestigkeiten verringern, und es scheint so zu sein, daß eine weitgehende Dispersion der Zellulose notwendig ist, um brauchbare Fäden zu erzielen.

c) Einfluß der Vorreife auf die Alkalilöslichkeit.

Als wichtige Größe für die Beurteilung des Wertes von Regeneratfasern aus Zellulose wird die Löslichkeit in Alkalien angesehen. Sie soll Auskunft geben über das Verhalten der Fasern bei häufigen alkalischen Wäschen, denn eine Faser mit geringer Alkalilöslichkeit wird in der alkalischen Waschflotte weniger an-

gegriffen als eine Faser mit hoher Alkalilöslichkeit. Bestimmt man die Löslichkeit der Regeneratfasern in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration, so erhält man Kurven, die zunächst flach sind, erst oberhalb 5 Proz. steil ansteigen, bei etwa 9,5 Proz. NaOH ein Maximum aufweisen, um dann bei höherer Konzentration steil abzufallen. Für unsere Untersuchungen wählten wir die Konzentration des Lösungsmaximums, also eine 9,5proz. Lauge. Bei dieser charakteristischen Konzentration ist die Alkalilöslichkeit, wenn auch nur in einem engen Bereich, unabhängig von der Laugenkonzentration, während bei höheren und niederen Laugenkonzentrationen, beispielsweise bei 6 Proz., wie es die Fachgruppe vorschreibt, geringe Konzentrationsschwankungen einen großen Einfluß auf die Löslichkeit haben.

Die Löslichkeit in der starken 9,5proz. NaOH kann nicht ohne weiteres als Maß für die Waschbeständigkeit angesehen werden, sie gibt aber immerhin Auskunft über das Verhalten der Fasern bei der technischen Merzerisation. Weiterhin gibt sie aber einen Einblick in den Materialzustand und ist von Wert für den Hersteller von Spinnstoffen. Zur Feststellung der Waschbeständigkeit ist sicherlich die Löslichkeitsbestimmung in verdünnten NaOH- oder, wie Kühnel[19]) vorschlägt, in verdünnten Na_2CO_3-Lösungen vorzuziehen. Die von der Fachgruppe vorgeschlagene mittlere Konzentration von 6 Proz. NaOH gibt aber weder Aufschluß über das Verhalten der Regeneratfasern bei der Merzerisation noch bei der Wäsche. Wie in einer vorhergehenden Veröffentlichung behandelt wurde, ergeben geringfügige Verschiebungen des Kurvenverlaufs im Gebiet des Steilanstieges große Änderungen der Löslichkeitswerte bei 6 Proz. NaOH, sind aber ohne Einfluß auf die Werte, die bei 2 und 9,5 Proz. erhalten werden.

Schwierigkeiten traten zunächst bei der Abtrennung der Fasern von der Lauge durch Filtration auf. Die Fasern mit hoher Alkalilöslichkeit gehen bekanntlich in eine gallertartige Masse über, welche die Filterporen verstopft, so daß die Filtration viele Stunden in Anspruch nimmt. Es wurde deshalb nach folgender Methode gearbeitet, welche diese Filtrationsschwierigkeiten vermeidet und die sich sehr gut bewährt hat: 0,5 g des auf der analytischen Waage gewogenen Fasermaterials wird in gut aufgelockertem Zustand in 25 ccm karbonatfreie 9,5proz. Lauge von 20° C eingebracht, die sich in einem geschlossenen Zentrifugenröhrchen von ca. 30 ccm Inhalt befindet. Da die Alkalilöslichkeit in starkem Maße von der Temperatur abhängig ist, so muß auf Konstanthaltung der Temperatur geachtet werden. Die mit Lauge und Fasergut beschickten Zentrifugenröhrchen werden deshalb 1 Stunde bei 20° in einen Thermostaten gestellt und ab und zu kräftig durchgeschüttelt. Anschließend wird bei 3000 Touren 15 Minuten lang zentrifugiert, und die überstehende Lauge durch vorsichtiges Absaugen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Um die löslichen Anteile möglichst vollständig zu entfernen, wird wiederum so viel frische Lauge in die Gläschen gegeben, daß die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge erreicht wird. Anschließend wird kräftig durchgeschüttelt. Alsdann wird, wie oben erwähnt, 15 Minuten zentrifugiert, abgesaugt und wieder mit Lauge aufgefüllt. Zur Entquellung des Faserrückstandes wird dieselbe Operation mit destilliertem Wasser durchgeführt. Diese beiden Prozesse werden je dreimal wiederholt. Der ungelöst zurückbleibende Faseranteil wird in ein Becherglas übergeführt, mit Wasser ausgewaschen, dann mit ca. 12,5proz. Essigsäure versetzt und 10 Minuten stehengelassen. Der Zelluloserückstand wird auf einen Glasfiltertiegel (Schott G 3) gebracht, nochmals mit 1 Liter Wasser nachgewaschen und auf dem Filter bei 103—105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Alkalilöslichkeit wird in Prozenten ausgedrückt, bezogen auf das absolut trockene Ausgangsmaterial. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Die Genauigkeit dieser Löslichkeitsbestimmung beträgt etwa ± 2 Proz.

Nach Staudinger und Jurisch[20]) ist die Löslichkeit von Regeneratfasern in Alkalien vom Durchschnittspolymerisationsgrad abhängig; nach diesen Autoren nimmt die Alkalilöslichkeit mit steigendem DP. ab. Zu dem gleichen Ergebnis kommt W. Schieber[21]), der eine sehr starke Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom DP. feststellt, wie Fig. 7 zeigt, welche aus seiner Veröffentlichung entnommen ist. Wie man aus der graphischen Darstellung entnehmen kann, beträgt die Löslichkeit einer Faser vom DP. = 300 in 10proz. NaOH von 20° 38 Proz., dagegen bei einem DP. von 500 nur 7 Proz. Schieber gibt aber nicht an, ob die Zellwollen, die diese großen Unterschiede in den Löslichkeiten aufweisen, nach dem gleichen Spinnverfahren gesponnen wurden. Nach unseren Erfahrungen ist es aber wahrscheinlich, daß dies nicht der Fall ist. Um-

[19]) E. Kühnel, Kunstseide u. Zellwolle **23**, 235 (1941).

[20]) H. Staudinger und J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 6 (1939).

[21]) W. Schieber, Angew. Chem. **52**, 561 (1939).

Aus dem Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle A. G., Kelheim/Donau.

Der Spinnvorgang an der technischen Spinnmaschine.

I. Die röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses und die Ermittlung der Verstreckungskurven.

Von G. Krebs (Kelheim/Donau). (Eingegangen am 5. November 1941)

Die mit vorliegender Arbeit begonnene Untersuchungsreihe soll sich mit der Entstehung der Xanthogenat- bzw. Hydratzellulosefäden in der Spinnmaschine befassen und damit einen Beitrag zur Aufklärung dieses zeitlich rasch verlaufenden Prozesses liefern.

O. Kratky[1]) und P. H. Hermans[1]) haben sich in einer Reihe von grundlegenden Arbeiten eingehend mit dem Deformationsvorgang der hochgequollenen Xanthogenat- bzw. Hydratzellulosefasern befaßt, um den Mechanismus, der diesem Vorgang zugrunde liegt, kennenzulernen und einen tieferen Einblick in die innere Struktur der Zellulose zu bekommen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten bilden die Grundlage für die vorliegende und die noch nachfolgenden Arbeiten.

In der vorliegenden Mitteilung wird der Orientierungsverlauf und die Zunahme der Reißfestigkeit der in der Spinnmaschine entstehenden Fasern behandelt. Es wird auf die Untersuchungsmethodik näher eingegangen und in der zweiten Hälfte dieser Arbeit ein Verfahren beschrieben, das die Erfassung des plastischen Zustandes der entstehenden Spinnfasern, die Erfassung des Verstreckungsverlaufes und die Beeinflussung dieses Verstreckungsvorganges durch die in der Spinnmaschine vorgesehene mechanische Verstrekkungseinrichtung ermöglicht.

In den später folgenden Mitteilungen soll über die Veränderung des Verlaufes der Verstreckungskurven berichtet werden, die durch verschiedene Reife der zum Spinnen verwendeten Viskose, durch die jeweils gewählte Größe des Titers bzw. Querschnittes der gesponnenen Faser, weiterhin durch Einschaltung eines Nachbehandlungsbades beim Spinnen oder durch eine getrennte Koagulation und Regeneration des Spinngutes oder durch eine anders gewählte Spinnanordnung hervorgerufen werden.

Auf röntgenographischem Wege soll untersucht werden, ob und wie sich der kristallisierte Anteil der entstehenden Hydratzellulosefasern beim Spinnprozeß selbst ändert, und wie groß die Zunahme dieser Bereiche beim Trocknen ist, und ob eine Abhängigkeit zwischen dieser Zunahme vom Orientierungsgrad besteht.

Mit diesen Arbeiten soll aber auch ein praktisches Ziel angestrebt werden, nämlich die Ausarbeitung einer Methode zur raschen Ermittlung der günstigsten Spinnbedingungen für eine anders beschaffene Viskose.

In vorliegender Mitteilung werden folgende Fragen behandelt:

1. Längs welcher Strecke erfolgt die Orientierung, wieweit ist die Festigkeitszunahme der Faser durch den Orientierungsvorgang bedingt, und wie ist der Orientierungszustand des Fadens knapp nach dem Austritt aus der Spinndüse?
2. Wie ist der Deformationsverlauf des Zellulosefadens in der Spinnmaschine und welche Rückschlüsse kann man aus den Deformations- oder Verstreckungskurven auf die Wirksamkeit der Spinnanordnung ziehen?

Versuchsmethode:

Die Schwierigkeiten dieser Untersuchungen liegen darin, daß die Entstehung der Xanthogenat- bzw. Hydratzellulosefasern in der Spinnmaschine ein zeitlich sehr rasch verlaufender Vorgang ist. Zur Erfassung des Orientierungsvorganges am Spinnstrange stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, nämlich:

1. die direkte Erfassung des Orientierungszustandes am gesponnenen Strang in der Spinnmaschine selbst und
2. das Herausschneiden des Faserstranges aus der im Betrieb befindlichen Spinnmaschine und anschließender Untersuchung des quasi eingefrorenen Orientierungszustandes.

Das erste Verfahren stellt höhere apparative Anforderungen, gestattet aber auch einen Einblick in die mengenmäßigen Anteile der kristallisierten und amorphen Hydratzellulose während des Spinnvorganges. Die Apparatur für diese

[1]) Mitteilungen der beiden Reihen „Zum micellaren Aufbau und Deformationsmechanismus der Faserstoffe" von O. Kratky und Mitarbeitern und „Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose" von P. H. Hermans und Mitarbeitern. (Zum größten Teil in der Kolloid-Zeitschrift erschienen.)

Untersuchungsmethode wurde nun fertiggestellt und die Arbeiten werden in nächster Zeit aufgenommen.

Die zweite Methode, bei der der herausgeschnittene Strang in der betriebsüblichen Weise entsäuert, entschwefelt und getrocknet wird, ermöglicht unter der Voraussetzung, daß durch die Nachbehandlung und durch das Trocknen die Orientierung nicht geändert wird, die Erfassung des Orientierungsverlaufes zwecks einer Gegenüberstellung zu den Veränderungen der textilen Eigenschaften. Die dazu erforderliche Annahme, daß sich die Orientierung beim Trocknen im spannungslosen Zustand nicht merklich ändert, konnte durch Röntgenaufnahme von spinnassen Präparaten bewiesen werden.

Zur Beurteilung des Orientierungsverlaufes wurde die in der letzten Gemeinschaftsarbeit von P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer[2]) angegebene Kennzahl, die durch den Winkel α_h ausgedrückt wird, herangezogen. Dieser Wert ist der photometrisch bestimmten Intensitätskurve der A_0-Interferenz entnommen und stellt den Winkel dar, der von dem Äquator und der Stelle der A_0-Interferenz eingeschlossen wird, bei welcher die Intensität auf die Hälfte ihres Äquator-Wertes abgesunken ist. Die Auswertung erfolgte visuell durch Einordnen der Röntgenaufnahmen in eine Reihe von photometrisch vermessenen Diagrammen[3]).

Die verwendeten Fasersträngе wurden der im Betrieb befindlichen Spinnmaschine entnommen. Die Länge der Spinnstränge erstreckte sich, wie in Fig. 1a ersichtlich ist, von Punkt I bis Punkt IV und im Spinnschema (Fig. 1b) von Punkt I′ bis Punkt IV′. Um Längenfehler, die durch zeitlich nicht exaktes Herausschneiden an den betreffenden Stellen bedingt sein können, möglichst auszuschalten, wurden jeweils eine größere Anzahl von Strängen entnommen, der Mittelwert der Längen bestimmt und zu den Untersuchungen nur das Strangmaterial verwendet, das innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 1{,}5$ cm, zu diesem Mittelwert lag.

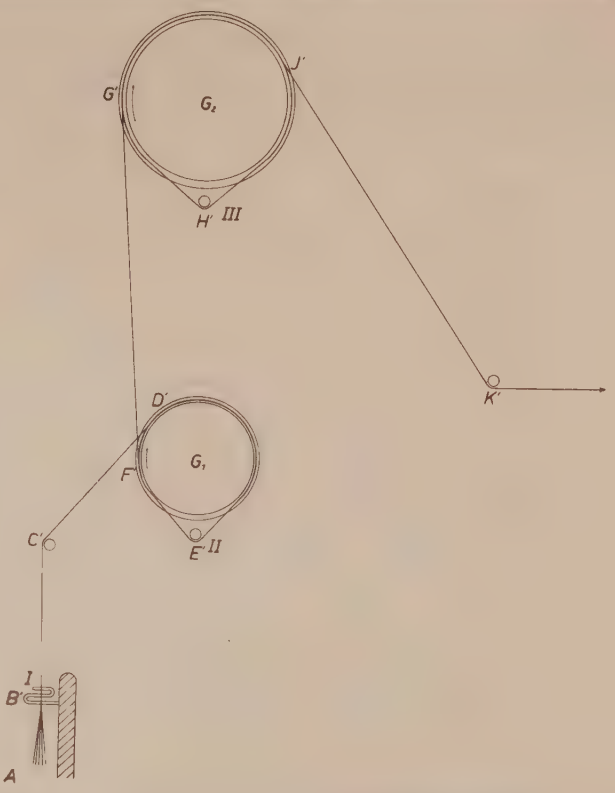


Fig. 1a. Schema der Einbadspinnmaschine. Die Verstreckung erfolgt zwischen den zwei verschieden rasch laufenden Galetten G_1 und G_2. Bei A befindet sich das Fällbad, B′ ist ein Abstreifer und C′, E′, H′, K′ sind Fadenführer.

Von den Fasersträngen wurden sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand Längenvermessungen vorgenommen. Von der Länge des Spinnstranges kurz vor dem Herausschneiden bis zur Länge im trockenen Zustand erfolgt eine zweimalige Schrumpfung. Die erste Schrumpfung, die schon im Moment des Herausschneidens sprunghaft einsetzt, ist auf den elastischen Anteil der Längsverformung zurückzuführen; die zweite Längenverminderung tritt beim Trocknen ein.

Die Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurde nach der oben beschriebenen zweiten Methode durchgeführt.

Der Strang wurde nun in gleich lange Stücke geteilt und diese für die röntgenographischen Untersuchungen und für die textiltechnische Prüfung verwendet.

Von den textilen Eigenschaften wurden bestimmt:

[2]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).

[3]) Für die Überlassung der Diagramme sei Herrn Kratky bestens gedankt.

Tabelle IVa und IVb. Reißfestigkeit und Dehnung bei Tauchung mit 18 Proz. NaOH und 20 Stunden Vorreife.

Nr.	HR	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
							Mit Streckung.									
I	g/den								1,9			1,4				
	% D								10			14				
II	g/den							1,75					1,55			
	% D							7					7			
III	g/den								1,9							
	% D								14							
IV	g/den						1,6									
	% D						19									
							Ohne Streckung.									
I	g/den								1,2							
	% D								19							
II	g/den							1,2					1,2			
	% D							15					15			
III	g/den								1,6							
	% D								19							
IV	g/den						1,3									
	% D						26									

Tabelle Va und Vb. Reißfestigkeit und Dehnung bei Tauchung mit 18 Proz. NaOH und 45 Stunden Vorreife.

Nr.	HR	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
							Mit Streckung.									
I	g/den	2,0				2,45		2,5			1,75		1,70	1,40	1,40	
	% D	18				16		13			11		16	11	15	
II	g/den				2,6		2,5					1,95		1,45		1,5
	% D				19		15					11		12		13
III	g/den		2,2		2,35		2,45		2,4							
	% D		16		11		8		8							
IV	g/den					2,4	2,6		2,2		2,2	1,9				
	% D					12	10		7		8	10				
							Ohne Streckung.									
I	g/den	1,35				1,5		1,4			1,15		1,15	1,1	1,0	
	% D	37				43		39			30		30	26	32	
II	g/den				1,6		1,6					1,0		1,0		1,0
	% D				36		38					37		25		26
III	g/den		1,4		1,45		1,3		1,2							
	% D		35		32		30		28							
IV	g/den					1,5	1,5		1,3		1,1	1,1				
	% D					33	34		29		27	27				

veränderte Tauchung des Zellstoffs oder veränderte Spinnbedingungen, nicht gelungen, eine Steigerung der Naßfestigkeit herbeizuführen. So ergaben auch vorliegende Untersuchungen mit verschiedenen Spinnlösungen nur die bekannten Feststellungen, daß die Naßreißfestigkeit 30 bis 50 Proz. der Trockenreißfestigkeit beträgt. Die größten Naßreißfestigkeiten hatten erwartungsgemäß auch die Fasern, die aus Viskosen mit 45stündiger Vorreife der Natronzellulose gesponnen waren.

Während sich für die Reißfestigkeit der Fasern bei jeder Viskoseart ein bestimmtes Reifegebiet als günstigster Spinnbereich klar erkennen ließ, ist dieses für die Bruchdehnung nicht mit derselben Deutlichkeit der Fall. Da die Dehnungswerte außerdem um einen bestimmten Mittelwert schwanken, ist es hier besser, von einer kurven-

Tabelle VIa und VIb. Reißfestigkeit und Dehnung bei Tauchung mit 18 Proz. NaOH und 70 Stunden Vorreife.

Nr.	HR	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
							Mit Streckung.									
I	g/den					2,15				2,05				1,3		
	% D					15				10				13		
II	g/den						1,9			2,0	1,8		1,6			1,4
	% D						16			10	12		13			13
III	g/den						2,0					1,7		1,8		
	% D						11					8		12		
IV	g/den		1,9				1,9				1,7		1,5	1,4		
	% D		16				14				11		14	14		
V	g/den									1,6		1,45		1,4	1,35	
	% D									14		11		12	17	
							Ohne Streckung.									
I	g/den					1,1				1,4					0,85	
	% D					16				21					25	
II	g/den						1,1			1,05	1,0		0,95			0,9
	% D						31			34	37		35			39
III	g/den						1,05					1,0		0,9		
	% D						34					31		28		
IV	g/den		1,2				1,15				1,05		1,05	1,0		
	% D		31				34				37		25	28		
V	g/den									1,15		1,0		0,95	0,9	
	% D									35		32		32	37	

Tabelle VIIa und VIIb. Reißfestigkeit und Dehnung bei Tauchung mit 18 Proz. NaOH und 120 Stunden Vorreife.

Nr.	HR	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
							Mit Streckung.									
I	g/den						2,1						1,3			1,6
	% D						9						11			12
II	g/den						2,0			2,0			1,5			1,4
	% D						13			11			13			23
III	g/den			2,1			2,0			1,7	1,5					
	% D			12			11			12	14					
IV	g/den		1,9			2,0		1,9	1,7				1,5			1,4
	% D		17			11		12	15				15			17
V	g/den			2,0				1,9	1,7		1,5	1,5	1,4	1,3		1,3
	% D			16				13	9		15	12	16	15		19
							Ohne Streckung.									
I	g/den						1,2						1,0			0,8
	% D						28						27			37
II	g/den						1,3			1,1			1,1			0,9
	% D						30			28			28			37
III	g/den			1,2			1,15			1,0	0,9					
	% D			39			32			36	37					
IV	g/den		1,3			1,2		1,2	1,0				0,9			0,9
	% D		37			37		31	35				36			37
V	g/den			1,4				1,2	1,0		1,0	1,0	1,0	0,95		0,9
	% D			34				30	26		31	33	32	34		32

mäßigen Darstellung abzusehen und die erhaltenen Werte nur bereichsmäßig anzugeben. Ganz allgemein kann man sagen, daß sowohl Fasern mit 45, 70 als auch 120 Stunden Vorreife der entsprechenden Natronzellulose, die unter Verstreckung gesponnen wurden, im Mittel 13 Proz. Dehnung, solche, die ohne Streckung gesponnen wurden, 33 Proz. Dehnung aufwiesen (Tabelle Va, Vb bis VIIa, VIIb). Dabei lagen die Streugebiete im ersten Fall ungefähr zwischen 10 und 16 Proz., im zweiten Falle ungefähr zwischen 30 und 37 Proz. Dehnung, und zwar ergaben sich Werte, die bei Fasern aus jungen Viskosen vorwiegend nach der oberen Grenze, bei Fasern aus älteren Viskosen nach der unteren Grenze zu verschoben waren. Es trat also mit zunehmender Reife ein leichter Abfall der Bruchdehnung ein.

Eine Ausnahme machten Fasern, deren Natronzellulosen zu kurz (20 Stunden) vorgereift waren. Diese lagen in ihren Dehnungswerten bei den ungestreckt gesponnenen Fasern wesentlich niedriger, und zwar im Mittel bei 19 Proz. Dehnung (Tabelle IVa, IVb).

Die Erklärung für dieses abweichende Verhalten dürfte in der starken Ungleichmäßigkeit dieser Fasern zu suchen sein, die sehr viel gröbere Faserbruchstücke enthalten und an und für sich schon eine geringe Reißfestigkeit besitzen.

Bereits der Verlauf der Festigkeitskurven der düsengesponnenen Fasern zeigte, daß bei niederen Hottenroth-Zahlen nur noch ganz geringe Unterschiede in der Faserfestigkeit zwischen Viskosen mit kurzer oder langer Natronzellulosevorreife bestanden. Beim Trichterstreckverfahren liegen die Verhältnisse nun so, daß auch hier sehr weit gereifte Viskosen versponnen werden. Die vorliegenden Untersuchungen ergaben, in Analogie mit den düsengesponnenen Fasern, daß hier ebenfalls keine merklichen Unterschiede in der Faserfestigkeit aus Viskosen mit verschieden langer Vorreife vorlagen. Eine Ausnahme machten jedoch auch hier wieder die aus 20 Stunden vorgereifter Natronzellulose hergestellten Viskosen. Aus den schon oben besprochenen Gründen hatten diese Fasern die niedrigsten Festigkeitswerte. Sie lagen durchschnittlich bei 1,0 bis 1,2 g/den. Bei Vorreifezeiten der Natronzellulose von 45, 70 oder 120 Stunden ergaben die Fasern aus den entsprechenden Viskosen eine Reißfestigkeitsnorm von 1,5—1,9 g/den. Einige besonders gute Fasertypen wiesen Festigkeiten von 2,15 g/den bei einem Fasertiter von 1,5 den und 45 Stunden Vorreife der Natronzellulose auf, wie denn überhaupt auch beim Trichterstreckverfahren Fasern aus Viskosen mit 45 Stunden vorgereifter Natronzellulose die besten Spinnergebnisse hatten. Dies mag bei diesem Spinnverfahren zum Teil darin begründet sein, daß Viskosen mit höherer Viskosität (etwa 10 bis 15000 cp) rein spinntechnisch für dieses Verfahren geeigneter sind als Viskosen mit einer Viskosität von nur etwa 2—5000 cp. Diese neigen beim Trichterstreckspinnen wegen ihrer Dünnflüssigkeit leicht zu einem Fließen und Zerreißen der Koagulatfasern. Durch die höhere Viskosität kürzer gereifter Viskosen wird diese unerwünschte Eigenschaft der Koagulatfasern weitgehend vermieden.

Die Dehnung der im Trichter gesponnenen Fasern ist größer als die Dehnung der im Kunstseidendüsenverfahren unter Streckung gesponnenen Fasern. Sie liegt aber niedriger als die von Fasern, die im direkten Fadenabzug hergestellt worden sind. Als durchschnittliche Dehnungswerte wurden bei trichtergesponnenen Fasern 20—25 Proz. D gefunden, während für Fasern mit Streckung im Mittel 13 Proz. D, für solche ohne Streckung 33 Proz. erhalten wurden.

b) Orientierung der Fasern.

Das Röntgendiagramm gibt in mehrfacher Hinsicht einen Einblick in den Faserbau. Aus ihm lassen sich Rückschlüsse über die Lage der einzelnen Zellulosekristallite zur Faserachse ziehen. Weiter gibt das Röntgendiagramm einen Anhalt über den Verteilungsgrad zwischen geordneten und ungeordneten Bereichen in der Faser, und zwar aus dem Verhältnis zwischen Allgemeinschwärzung und Interferenzschwärzung. Außerdem kann man aus der Interferenzbreite auf dem Äquator des Faserdiagramms auf den innerkristallinen Ordnungsgrad und die Größe der Kristallite Rückschlüsse ziehen.

Nach Schramek und Zehmisch (loc. cit.) gibt die Viskose infolge ihrer Zähflüssigkeit den richtenden Einflüssen der Streckung weitgehend nach, aber selbst wenn die in ihr vorhandenen Zelluloseaggregate einen Richtungseffekt aufnehmen würden, könnte er nur durch sofortige Koagulation fixiert werden. Da aber das beschleunigende Moment des direkten Abzugs nur eine kurze Strecke hinter derjenigen Stelle wirksam ist, in welcher die Geschwindigkeitsdifferenz der Faserbewegung beim Spinnen auftritt, ist diese Fixierung nur an denjenigen Faserteilen möglich, die bereits koaguliert sind oder während des Abzugs noch koagulieren.

Infolge der auftretenden Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Faserinnerem und Faserwand wird dem Fasermantel bereits beim abzugslosen

Austritt der Viskose aus der Düse eine Beschleunigung erteilt, so daß schon auf diese Weise eine gewisse Streckung des Fasermantels erzeugt wird. Hierdurch wird in der Außenhaut der Faser ein starker Richtungseffekt auf die Zelluloseaggregate ausgeübt.

Beim direkten Abzug der austretenden Spinnmasse von der Düse kann der Fasermantel nur eine geringe Dicke haben, so daß bei dieser Spinnart auch nur ein geringer Anteil der Fasern ausgerichtet werden kann. Läßt man aber die beschleunigende Wirkung des Abzuges durch Zwischenschaltung einer Fadenbremse zwischen Düse und Abzugsaggregat erst eine bestimmte Strecke oberhalb der Düse einwirken, so hat das Fällbad Gelegenheit, eine beträchtlich stärkere Hülle aus Regenerat zu bilden, die den richtenden Effekt der Abzugsbeschleunigung aufnimmt und fixiert. Es muß also die Möglichkeit durch „Strekkung" die Festigkeit der Faser zu vermehren, abhängig sein von der Menge der ausrichtbaren Fasersubstanz.

Vergleicht man Diagramme von Fasern, die aus Viskosen von jeweils 20, 45, 70 und 120 Stunden Vorreife der Natronzellulose im günstigsten Spinnbereich gesponnen wurden, so ist bereits bei sämtlichen ohne Streckung gesponnenen Fasern eine verstärkte Schwärzung der Debye-Scherrer-Kreise in der Äquatorialzone zu erkennen (Fig. 11a). Dies zeigt, daß bereits bei direktem Fadenabzug von der Düse eine leichte Streckung und damit Orientierung eintritt. Nach den vor-

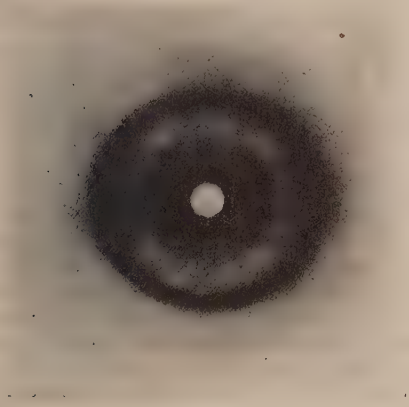


Fig. 11a. HR. 13,0 ohne Streckung. KS. Düsenverfahren.

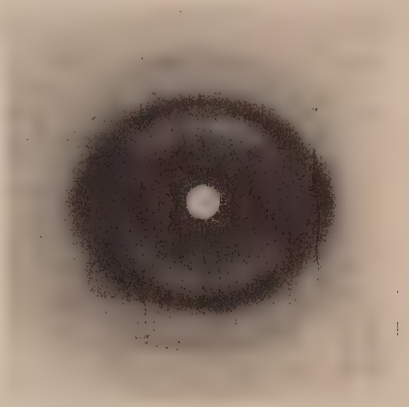


Fig. 11b. HR. 13,0 mit Streckung. KS. Düsenverfahren.

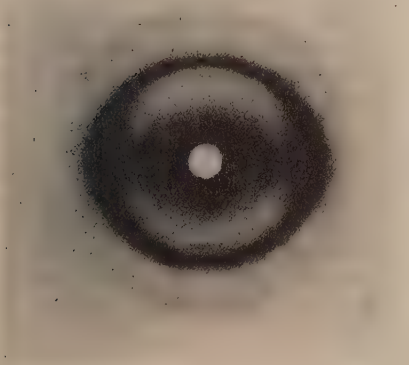


Fig. 11c. HR. 7,0 mit Streckung. KS. Düsenverfahren.

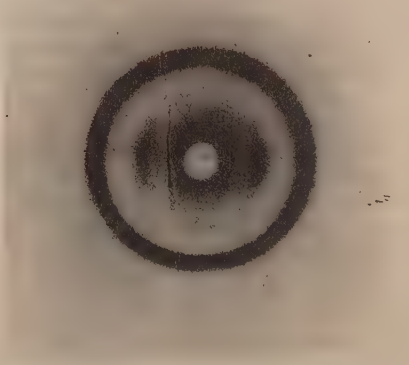


Fig. 11d. HR. 0,5 Trichterstreckverfahren.

Fig. 11a—d. Röntgendiagramme verschieden hergestellter Fasern.

liegenden Spinnbedingungen wird diese Orientierung hauptsächlich im Fasermantel zu suchen sein, wie schon oben erwähnt wurde.

Eine schärfere Begrenzung der Interferenzschwärzung auf dem Äquator zeigt das Röntgendiagramm bei den unter Streckung hergestellten Fasern. Diesen ist durch den Abzug über die Fadenbremse auf kurzer Strecke eine Abzugsbeschleunigung in einem Zeitpunkt erteilt worden, in dem neben einem bereits stärkeren Regeneratfasermantel Koagulat nur noch in geringerer Menge im Faserinneren besteht. Durch diese momentan der unfertigen Faser erteilte Beschleunigung werden die in dem noch plastischen Koagulat wirr durcheinanderliegenden Celluloseaggregate zum Teil in Parallellage zur Faserachse gebracht. Dadurch werden auch die im Inneren der Faser liegenden Zelluloseteilchen erfaßt.

Den stärksten Einfluß der Streckung auf die Orientierung zeigen Fasern, deren Natronzellulose 45 Stunden vorgereift war (Fig. 11b). Die gute Orientierung dieser Fasern äußert sich auch in den mechanisch-technologischen Daten, die auch die größten Reißfestigkeiten zeigten.

Bei fortgeschrittener Viskosereife tritt eine Abnahme der Orientierung ein (Fig. 11c), was auch wieder in guter Übereinstimmung mit der Tatsache steht, daß bei niederen Hottenroth-Graden trotz Streckung eine Abnahme der Reißfestigkeit und geringe Zunahme der Bruchdehnung der Fasern eintritt.

Je weiter eine Viskose gereift ist, desto geringer ist auch die Orientierung durch die Strekkung. Diese wird bei Hottenroth-Reifen von ungefähr 2 Einheiten so klein, daß das Diagramm eigentlich nur noch Debye-Scherrer-Kreise mit schwach verstärkten Äquatorinterferenzen zeigt. Auch diese Erscheinung gilt sowohl für Fasern aus kurz, als auch aus lang vorgereiften Natronzellulosen. Diese Diagramme unterscheiden sich auch nicht wesentlich von denen, die man von ungestreckt gesponnenen Fasern aus jungen Viskosen erhält.

Im Reifegebiet von ungefähr 2 Hottenroth-Einheiten wurden auch die Viskosen nach dem Trichterstreckverfahren versponnen. Bei der Beschreibung dieser Verspinnungsart wurde schon darauf hingewiesen, daß die Verstreckung der Viskose vom Austritt aus der Spinnbrause bis zur fertigen Regeneratfaser rund 80mal stärker ist als nach dem Kunstseidendüsenverfahren. Es wäre deshalb die Annahme berechtigt, daß sich diese starke Verstreckung deutlich im Röntgenbild feststellen ließe. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß beim Strecken mit der Fadenbremse der Verzug in einem Augenblick einsetzt, in dem bereits ein stärkerer regenerierter Fasermantel, jedoch erst ein koaguliertes, bzw. noch flüssiges Faserinneres besteht. Und gerade ein richtiges Verhältnis Regenerat zu Koagulat ist wichtig, um eine Orientierung durch die Fadenbremse zu erzielen. Liegen die Verhältnisse aber so wie beim Trichterstreckspinnen, wo während des Verzugs nur Koagulat vorliegt, so findet nun ein „Aneinandervorbeifließen" der Moleküle oder Aggregate statt, ohne daß diese die Möglichkeit haben, sich an einem bereits festen Regeneratmantel auszurichten. Tatsächlich zeigt auch das Röntgendiagramm der trichtergesponnenen Fasern nur eine schwache Orientierung (Fig. 11d). Dieses Ergebnis dürfte auch zugleich ein Beweis für die Ansicht sein, daß in weitgereiften Viskosen die ursprünglich langgestreckten, stabförmigen Zellulosekristallite sich mehr und mehr durch Aggregation der Kugelform nähern, die im Gegensatz zu den stäbchenförmigen Teilchen bei der Streckung nicht so eindeutig in die Längsachse der Faser gebracht werden können.

c) Quellungsmessung.

Während in früherer Zeit der Gebrauchswert einer Faser hauptsächlich nach mechanisch-technologischen Gesichtspunkten, wie Reißfestigkeit, Dehnung und Elastizität beurteilt wurde, wurden später zur Beurteilung der Fasergüte noch chemische und physikalische Prüfmethoden, wie Polymerisationsgradbestimmungen, Untersuchungen der Alkalilöslichkeit und der Quellung herangezogen. Und gerade letztere hat für den Gebrauchswert der Textilien eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung, da jede Quellung gleichzeitig eine Auflockerung des Fasergefüges durch Eintreten von Flüssigkeit in das Faserinnere zur Folge hat. Dadurch werden nun wiederum die mechanisch-technologischen Daten vor allem der Zelluloseregeneratfasern sehr ungünstig beeinflußt; so sinkt z. B. die Festigkeit einer derartigen Faser durch einfache Aufquellung mit Wasser so weit, daß von der ursprünglichen Reißfestigkeit in trockenem Zustand nur noch etwa 50—30 Proz. übrig bleiben können. Durch wässerige Alkalien wird z. B. bei der Wäsche die Quellung sogar noch wesentlich verstärkt, ja kann sogar bei Einwirkung starker Alkalien bis zur völligen Auflösung der Faser gehen.

Da die Faser im gequollenen Zustand äußerst leicht verletzlich ist, was auch bei vielen früheren Messungen immer wieder zu Fehlresultaten führte, wurden die vorliegenden Untersuchungen nach

einer von W. Schramek[22]) ausgearbeiteten mikroskopischen Methode ausgeführt. Diese besteht im wesentlichen darin, daß die zu untersuchenden Fasern nicht starr auf einem Objektträger befestigt waren, sondern die Befestigung war so getroffen, daß die Fasern auch bei einer durch Querquellung oft verursachten Schrumpfung in der Längsrichtung sich frei bewegen konnten. Dies ist zur exakten Querquellungsmessung äußerst wichtig, da die bei starrer Befestigung auftretende Schrumpfung wegen der geringen mechanischen Festigkeit der aufgequollenen Faser leicht zum Zerreißen des Fasergefüges führt.

Die Quellungsmessungen wurden so ausgeführt, daß an einer Faser an den drei dicksten, wie an den drei dünnsten Stellen sowohl in trokkenem, als auch in gequollenem Zustand der Durchmesser gemessen wurde. Aus den entsprechenden Mittelwerten wurde mit Hilfe der Ellipsengleichung $\frac{a \cdot b \cdot \pi}{4}$ ein ziemlich genau angenähertes Querschnittsmaß erhalten. Der Quotient $\frac{Q_n}{Q_{tr}}$ ergibt die Quellzahl N_E, wobei Q_n die gequollene, Q_{tr} die trockene Querschnittsfläche angibt.

Da zur Zeit nur eine beschränkte Zahl von Versuchsergebnissen vorliegt, reicht das vorhandene Zahlenmaterial noch nicht aus, um endgültige Schlußfolgerungen zu ziehen.

Bei der Prüfung des Einflusses der Vorreife auf die Quellfähigkeit der Faser konnte, wie auch aus Tabelle VIII und Fig. 12 hervorgeht, weder bei Wasser- noch bei Laugenquellung eine Veränderung des Quellgrades N_E durch veränderte Reifezeit festgestellt werden. Dagegen scheint die Viskosenachreife sich auf die Faserquellung so auszuwirken, daß Fasern aus jungen Viskosen eine verminderte Wasser- und auch Laugenquellung aufweisen (Tabelle IXa, IXb und Fig. 13). Bei weiterer Viskosereife steigen die Quellwerte zunächst an, um dann bei sehr weit

Tabelle VIII. Einfluß der Vorreife.

Tauchlauge Proz. NaOH	Reifezeit Stdn.	HR	Quellung H_2O N_E	Quellung NaOH N_E
18/12	45	15,0	3,0	15,2
18/14	45	14,5	2,9	13,1
18	45	14,0	2,5	13,3
18	45	11,0	2,2	13,3
18	70	12,5	3,25	13,2
18	120	11,0	2,3	15,2
18	120	16,0	2,6	13,4
18	120	11,0	2,55	13,4

[22]) W. Schramek, Cellulosechem. **19**, 5 (1941).

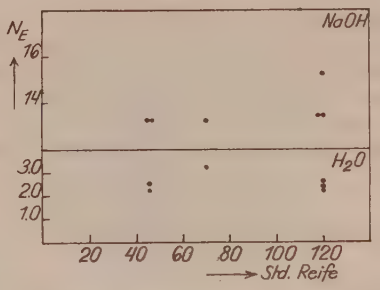


Fig. 12. Einfluß der Vorreife.

Tabelle IXa. Einfluß der Nachreife und Spinnart.

Spinnart	HR	Quellung H_2O N_E	Quellung NaOH N_E
Kunstseidendüsenverfahren	11,0	2,2	13,3
	8,3	2,5	18,7
	4,5	2,4	19,0
	3,4	2,4	17,3
Trichterstreckverfahren	3,0	2,3	17,0
	2,0	2,2	15,0
	1,0	2,1	13,6
	0,1	2,1	14,0

Tabelle IXb. Einfluß der Nachreife und Spinnart.

Spinnart	HR	Quellung H_2O N_E	Quellung NaOH N_E
Kunstseidendüsenverfahren	14,0	2,5	14,5
	11,0	2,7	16,9
	6,8	2,5	17,8
	3,3	2,3	15,5
Trichterstreckverfahren	2,9	2,0	14,7
	1,2	1,9	14,3
	0,5	2,4	—

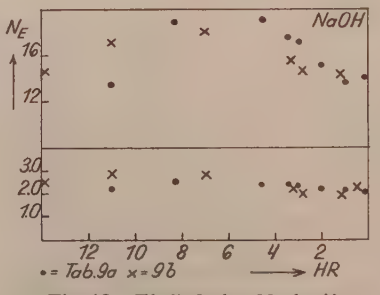


Fig. 13. Einfluß der Nachreife.

gereiften Viskosen wieder abzufallen. Sehr gut schließen sich an diese Werte die Quellzahlen aus trichtergesponnenen Fasern an. Der weitere Abfall dieser Zahlen ist wohl als Folge der weiteren Viskosereife, nicht aber des veränderten Spinnverfahrens zu deuten. Der Einfluß des Titers ist,

Tabelle X. Abhängigkeit der Quellung vom Titer.

Quellung NaOH		
feiner Titer	mittlerer Titer	grober Titer
17,6	15,5	14,9
18,1	—	15,6
12,0	10,5	9—10

wie aus Tabelle X hervorgeht, deutlich zu verfolgen. So zeigen Fasern, die aus der gleichen Viskose bei gleichem Reifegrad gesponnen sind, bei feinerem Titer erhöhte, bei gröberem Titer kleinere Quellwerte.

Bei Vergleich der Resultate von Fasern, die „mit Streckung" mit solchen, die „ohne Streckung" gesponnen sind, zeigt es sich, daß die ersteren eine verstärkte Alkaliquellung, dagegen eine verminderte Wasserquellung aufweisen (Tabelle XI).

Tabelle XI. Einfluß der Streckung auf die Quellung.

HR	Quellung H_2O ohne N_E	Quellung H_2O mit Streckung N_E	Quellung NaOH ohne N_E	Quellung NaOH mit Streckung N_E
11,6	2,85	2,65	14,3	15,6
11,0	3,05	2,75	15,5	15,6
10,2	2,7	2,55	12,5	13,55
11,5	2,3	2,05	12,65	13,45
12,8	2,5	2,15	12,75	16,0

Dies dürfte so zu erklären sein, daß durch die starke Lauge der Faserverband soweit aufgelockert wird, daß die ursprünglich parallel zur Faserachse liegenden Zellulosekristallite in einen unorientierten Zustand zurückfallen und dadurch das Quervolumen der Faser vergrößern, denn mit der Erhöhung der Querquellung der gestreckt gesponnenen Fasern tritt auch gleichzeitig eine Längsschrumpfung ein (Tabelle XII).

Tabelle XII. Einfluß der Aufarbeitung auf Längs- und Querquellung.

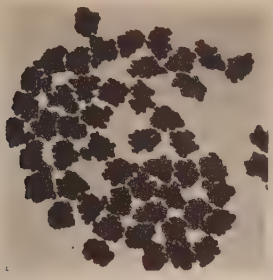
Entschwefelung mit	Querquellung H_2O Streckung ohne N_E	Querquellung H_2O Streckung mit N_E	Querquellung NaOH Streckung ohne N_E	Querquellung NaOH Streckung mit N_E	Längsquellung H_2O Streckung ohne N_E	Längsquellung H_2O Streckung mit N_E	Längsquellung NaOH Streckung ohne N_E	Längsquellung NaOH Streckung mit N_E
0,6 Proz. Na_2S . . .	2,9	2,3	13,6	17,5	1,089	1,029	1,110	0,915
0,6 Proz. Na_2S, ungebleicht	2,8	2,3	14,0	17,5	1,115	1,030	1,137	0,906
6 Proz. Alkali einschl. 0,6 Proz. Na_2S .	2,7	2,2	15,0	16,0	1,050	1,105	1,163	0,978
5 Proz. Na_2SO_3 . . .	2,5	2,15	14,7	15,5	1,090	1,038	1,129	0,901

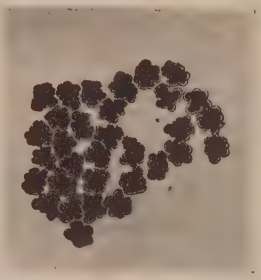
Zur Aufklärung des Quellungsmechanismus wurden auch der Einfluß der verschiedenen Aufarbeitungsverfahren der noch nassen, direkt von der Spinnmaschine gekommenen Fasern untersucht. Von diesen wurde ein Teil mit 0,6 Proz. Na_2S entschwefelt und anschließend schwach mit Chlorlauge gebleicht, ein weiterer Teil blieb ungebleicht. Eine dritte Partie wurde mit 6 Proz. Alkali einschließlich 0,6 Proz. Na_2S und eine vierte mit 5 Proz. Na_2SO_3 entschwefelt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle XII wiedergegeben. Diese zeigen, daß das Aufarbeitungsverfahren auch bei Anwendung sehr starken Alkalis zur Entschwefelung auf die Quellung keinen oder nur geringen Einfluß ausübt.

d) Querschnittsformen.

Aus den Untersuchungen von Schramek und Zehmisch (loc. cit.) geht hervor, daß die Querschnittsform der Regeneratfasern in erster Linie eine Funktion des Xanthogenierungsgrades und des Reifezustandes der Viskose ist. Außerdem kann die Art des Fadenabzugs bei bestimmtem Xanthogenierungsgrad den Faserquerschnitt beeinflussen. Bei den vorliegenden Untersuchungen sollte nun festgestellt werden, ob die Vorreife der Natronzellulose sich im Querschnittsbild bemerkbar macht. Der Einfluß der Vorreifezeit ist bei jeweils gleichem Reifegrad der Viskose derart gering, daß kaum nennenswerte Unterschiede bestehen.

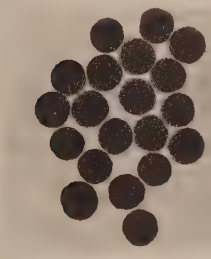
Der Einfluß der Verstreckung ist bei den mit 35 Proz. Schwefelkohlenstoff xanthogenierten Viskosen besonders gut zu beobachten. Er wirkt sich hierbei so aus, daß bereits bei hohen Hottenroth-Zahlen eine merkliche Verflachung der Verzahnung eintritt (Fig. 14a und 14b). Höher xanthogenierte Viskosen zeigen dagegen wesent-



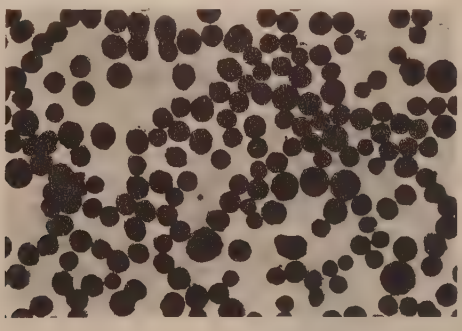


a) ohne Streckung, HR. 11,0. KS.-Düsenverfahren. b) mit Streckung.

c) ohne Streckung, HR. 7,0. KS.-Düsenverfahren. d) mit Streckung.



e) ohne Streckung, HR. 3,0. KS.-Düsenverfahren. f) mit Streckung.



g) HR. 1,5, Trichterstreckverfahren.

Fig. 14.

lich kleinere Unterschiede durch Streckung in der Querschnittsform. Schramek und Zehmisch geben für den Einfluß der Streckung auf den Querschnitt folgende Erklärung: Beim Austritt der Viskose aus der Düse koaguliert als erstes das Faseräußere, während das Innere bei jungen Viskosen noch längere Zeit im zähflüssigen Zustand erhalten bleibt. Wirkt das Fällbad nun länger auf den Fasermantel ein, wie dies bei den mit Fadenbremse gesponnenen Fasern der Fall ist, so verstärkt sich der Fasermantel unterdessen so weit, daß ein so starkes Zusammenfallen wie bei ungestreckt versponnenen Fasern nicht mehr möglich ist.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man bei Fasern aus lang gereiften Viskosen. Es wird hier die Koagulationsgeschwindigkeit der Viskose immer größer, so daß der beim Eintritt in das Fällbad sich bildende Fasermantel immer stärker wird. Damit verschwindet aus dem Faserinneren auch immer mehr die noch nicht koagulierte Viskose. Es tritt deshalb die Verzahnung, die den Querschnitten höherer Hottenroth-Zahl eigentümlich ist, bei zunehmender Viskosereife mehr und mehr zurück. Der Faserquerschnitt nähert sich einer runden Form (Fig. 14c bis 14f).

Dieser Zustand liegt auch beim Trichterstreckspinnverfahren vor, denn es werden hier erstens sehr weit gereifte Viskosen versponnen und zweitens ist die Koagulationsstrecke so lang, daß die ohnehin schon schnell bis ins Innere durchkoagulierenden Einzelfasern zur vollständigen Koagulation Zeit genug haben. Es bleibt hierbei für das Querschnittsbild auch völlig belanglos, ob die Fasern bei Hottenroth-Graden von 3 oder nur von 0,5 Einheiten gesponnen worden sind (Fig. 14g).

V. Einfluß der Tauchart auf die Fasereigenschaften.

a) Einfache und Doppeltauchung.

Wie bereits oben erwähnt, wurde der zur Viskoseherstellung verwendete Zellstoff nach zwei verschiedenen Verfahren getaucht und zwar einmal nach der beim Viskosespinnen üblichen Tauchart, zum anderen durch Doppeltauchung mit 2 Laugen verschiedener Konzentration. Bevor auf das Verfahren näher eingegangen werden soll, sei auf das Verhalten der Zellulose gegenüber Laugen der hier angewandten Konzentrationen hingewiesen. Nach den Untersuchungen von W. Schramek und Mitarbeiter[23]) erhält man durch Behandeln nativer Zellulose mit 18proz. NaOH quantitativ Na-Cell.-I. Unterwirft man diese einem Auswaschprozeß mit verdünnteren Natronlaugen bis zu 10 Proz. NaOH, so bleibt die Na-Cell.-I-Modifikation erhalten, erst unterhalb 10 Proz. NaOH bildet sich die Natronzellulose IV, deren Xanthogenat unlöslich ist.

Auf Grund dieser Untersuchungen wurde in der vorliegenden Arbeit der normal mit 18proz. Natronlauge merzerisierte Zellstoff mit Laugen in den Konzentrationen von 12 Proz. und 13 Proz. nachbehandelt. Hierdurch wurde, wie weiter unten gezeigt werden wird, sowohl eine Veredlung des Zellstoffes durch Herauslösen noch im Zellstoff vorhandener Hemizellulosen, als auch eine Herabsetzung der Konzentration des die Fasern umgebenden Laugenmantels erreicht, während im Faserinneren die ursprüngliche Konzentration im wesentlichen erhalten bleibt.

Die Nachtauchungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Nach einer Tauchzeit von $1^1/_2$ Stunden in 18proz. Natronlauge wurde abgepreßt, darauf die 18proz. Lauge abgelassen und die Tauchpresse mit 12 proz. bzw. 13proz. Lauge neu gefüllt. Erst nachdem die frische Lauge das erforderliche Niveau über der Plattenhöhe erreicht hat, wird der Druck der hydraulischen Presse weggenommen. Die Zellstoffplatten quellen nun langsam wieder auf. Um die in den Platten enthaltene Lauge durch neue Lauge zu ersetzen, wird während der Tauchung mehrfach zusammengepreßt und wieder aufquellen gelassen. Hierdurch erreicht man, daß die von der ersten Tauchung zurückgebliebene Lauge weitgehend verdrängt wird.

b) Analysen der Natronzellulosen.

Der Einfluß dieser Tauchart auf den Alkaligehalt der Natronzellulose ist aus den Analysendaten der zerfaserten Alkalizellulosen ersichtlich. Bei einem mittleren Zellulosegehalt von 28 Proz. bezogen auf das Gesamtgewicht der Na-Cell. liegen die entsprechenden Alkaliwerte wie folgt:

Konzentration der Tauchlage:	18	18/11	18/12	18/13	18/14 Proz.
Proz. Alkali	15,3	13,3	13,3	13,9	14,8

Weiter wurden sowohl die Konzentrationen der Ablauflauge, d. h. der Lauge, die ohne Zellstoffplattenpressung ablief, als auch die Abpreßlauge, d. h. der Lauge, die beim Abpressen gesondert aufgefangen wurde, bestimmt. Es ergaben sich hierbei folgende Daten:

[23]) W. Schramek, Z. physik. Chem. **20**, 214 (1938); Schramek u. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 359 (1935).

Konzentration der Tauchlauge	18	18/11	18/12	18/13	18/14 Proz.
Ablauflauge Proz. Alkali	17,5	11,4	12,4	13,3	14,3
Abpreßlauge Proz. Alkali	16,7	13,3	13,3	14,0	15,0

Aus obigen Werten geht hervor, daß bis zu einer Nachtauchung mit 14 Proz. NaOH keine merkliche Verringerung des Alkaligehaltes des merzerisierten Zellstoffes im Vergleich zur normalen Tauchung mit 18proz. Natronlauge eintritt, obwohl die Ablauf- als auch die Abpreßlauge bereits wesentlich niedriger in der Konzentration liegen. Daraus geht hervor, daß der größte Teil des Alkalis am Zellstoff in gebundener Form vorzuliegen scheint. Erst bei weiterer Herabsetzung der Laugenkonzentration der Nachtauchung macht sich ein stärkerer Auswascheffekt bemerkbar. Prozentual am stärksten ist dieser Abfall bei Nachtauchungen mit 13proz. Lauge. Bei weiterer Verdünnung auf 12 Proz. tritt eine Abnahme des Alkaligehaltes der Natronzellulose von 13,9 Proz. auf 13,3 Proz. ein. Dieser Wert von 13,3 Proz. Alkali bleibt auch erhalten, wenn man die zweite Tauchung statt mit 12- mit 11proz. NaOH ausführt. Es scheint sich demnach ein gewisses Gleichgewicht einzustellen.

c) Lösung und Dispergierung der Natronzellulose.

Die Xanthogenierung wurde durchweg nach einer zweitägigen Reifezeit mit 35 Proz. CS_2, bezogen auf den Zellulosegehalt der Natronzellulosen, in einem Xanthatkneter ausgeführt. In diesem erfolgte auch die anschließende Lösung, welche auf folgende Arten ausgeführt wurde:

1. Zugabe der erforderlichen Alkalimenge in Form von 18proz. Natronlauge, darauf Wasserzugabe bis zu einem Zellulosegehalt von 7 Proz. in der Viskose.
2. Zugabe der erforderlichen Alkali- und Wassermenge in einer Lösung.
3. Zugabe der erforderlichen Alkalimenge in Form von 11proz. und daran anschließend 3proz. Natronlauge, und zwar derart, daß jeweils eine maximale Menge an 11- und 3proz. Lauge zugegeben wird.

Bei der Erprobung dieser drei Verfahren ergab sich, daß die dritte Methode hinsichtlich Lösung und Dispergierung zu einem Optimum führte. Diese Erscheinung dürfte, wie bereits oben erwähnt, auf das Quellungsmaximum des faserigen Xanthogenats in 11proz. Natronlauge zurückzuführen sein. Eine weitere Dispergierung dieser hochgequollenen Masse ist dann durch die nun folgende Lösung mit schwacher Lauge leichter möglich.

Das Verhalten der mit 11-, 12-, 13- und 14proz. Lauge nachgetauchten Natronzellulosen zeigte beim Xanthogenierungs- und Lösungsprozeß keine Abweichungen gegenüber normal hergestellten Natronzellulosen. Erst bei der fertigen Viskose waren Unterschiede sichtbar. Während die mit 13 und 14 Proz. nachgetauchten Na-Zellulosen noch eine glatte Zellulosedispersion bildeten, ergaben die Na-Zellulosen, die mit Laugen von 11 und 12 Proz. nachgetaucht waren, keine homogenen Viskosen. Sie zeigten ein ähnliches Verhalten wie zu kurz gereifte Na-Zellulosen und waren körnig und grießlich. Damit konnte eine von W. Schramek und Fr. Küttner (loc. cit.) gemachte Beobachtung bestätigt werden, daß ein bestimmter Mindestgehalt an Alkali zum Reifen der Natronzellulose erforderlich ist. Dieser scheint nach den vorliegenden Untersuchungen bei ungefähr 14 Proz. Alkali und bei einer 45stündigen Reifezeit zu liegen.

Die mikroskopische Untersuchung dieser Viskosen nach dem Verfahren von W. Schramek und H. Schwarz (loc. cit.) zeigte fast dieselben Quell- und Auflösungsformen der Tracheidenfasern wie bei den Viskosen aus kurz gereiften Natronzellulosen, vor allem gröbere Faserbruchstücke, die sich bei der Filtration und beim Spinnvorgang selber unangenehm bemerkbar machten, das bedeutet, daß bei diesen mit 11 und 12 Proz. Lauge nachgetauchten Zellstoffen der Abbau bei einer zweitägigen Reifedauer noch nicht genügend fortgeschritten ist.

d) Abbau normal und nachgetauchter Zellstoffe.

Um den Abbau der mit 18 Proz. und der mit 13 Proz. Lauge nachgetauchten Natronzellulosen näher zu verfolgen, wurden die Durchschnittspolymerisationsgrade von Natronzellulosen in verschiedenen Reifestadien bestimmt. Dabei ergab sich erwartungsgemäß, daß die DP.-Werte des nachgetauchten Zellstoffs höher lagen, wie die folgenden Versuchsdaten zeigen:

DP. des Ausgangszellstoffes = 940

Zeit (Stdn.)	5	25	45	70	95	115
DP. (18 Proz.)	850	575	465	420	380	350
DP. (18/13 Proz.)	890	600	490	435	400	375

Während die Abbaukurven (Fig. 15) dieser beiden Natronzellulosen fast in ihrem gesamten

Bereich parallel verlaufen, sieht es so aus, als ob während der ersten Stunden der Reife bei der nachgetauchten Alkalizellulose ein schwächerer Abbau stattfindet. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr tritt durch dieses veränderte Tauchverfahren eine Veredelung des Zellstoffes und damit ein Herauslösen niedermolekularer Zellulosebestandteile ein, wie auch folgender Versuch an einem mit 12 Proz. Lauge nachgetauchten Zellstoff ergab:

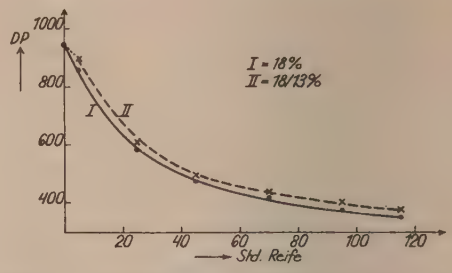


Fig. 15. Einfluß der Tauchung auf den DP. von Natronzellulose.

Nach der 18proz. Tauchung neutralisiert . . . . . DP. = 825
Nach der 12proz. Tauchung neutralisiert . . . . . DP. = 875
Nach dem Zerfasern neutralisiert . . . . . DP. = 850
Nach 42 Stunden Reife neutralisiert . . . . . DP. = 505

Dadurch ist auch die Erklärung dafür gegeben, daß die Durchschnittspolymerisationsgrade des nachgetauchten Zellstoffes höher liegen als die des normal behandelten Zellstoffes, in dem diese Bestandteile noch vorhanden sind.

e) Fraktionierte Polymerisationsgradbestimmung.

Eine weitere Bestätigung dieser Beobachtung liefern auch die Ergebnisse der fraktionierten Auflösung der regenerierten Natronzellulose, auf die nun kurz eingegangen werden soll.

Zur Fraktionierung der Zellulosen wurde die Natronzellulose neutralisiert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und bei 50—60° C getrocknet. Nach dem von H. Dolmetsch und F. Reinecke[24]) ausgearbeiteten Verfahren wurde der lufttrockene Zellstoff in einem Gemisch von

100 Gewichts-Teile 83 proz. Phosphorsäure (spezifisches Gewicht 1,70)
114 Gewichts-Teile Phosphorpentoxyd und
140 Gewichts-Teile rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,52)

eine Stunde bei 20° C nitriert. Die so entstandene Nitrozellulose wurde nun der fraktionierten Auflösung unterworfen. Als Lösungsmittel kamen verschiedene Gemische von Essigester als Löser und Alkohol als Nichtlöser zur Anwendung. Die von den einzelnen Gemischen jeweils herausgelösten Fraktionen wurden nun zur Bestimmung des Polymerisationsgrades und damit zur Aufstellung des Kettenlängendiagrammes verwendet. Der Polymerisationsgrad wurde viskosimetrisch in Azeton ermittelt, wobei nach den Untersuchungen von H. Staudinger und R. Mohr[25]) die *Km*-Konstante für Nitrozellulose in Azeton $11 \cdot 10^{-4}$ ist. Noch zu beachten ist hierbei, daß die an Nitrozellulosen ermittelten Polymerisationswerte meistens um einiges höher liegen als die Werte der nicht nitrierten Zellulosen in Kuoxam[26]).

Als Untersuchungsmaterial lagen vier Proben eines Zellstoffes vor, der folgendermaßen vorbehandelt war:

1. mit 18proz. Lauge $1^1/_2$ Stunde getaucht und sofort anschließend regeneriert,
2. mit 12proz. Lauge $1^1/_2$ Stunde nachgetaucht und wie unter 1 regeneriert,
3. nach 2stündiger Zerfaserung regeneriert,
4. nach 42 Stunden Reife (20° C) regeneriert.

Da mit den von H. Dolmetsch und F. Reinecke (loc. cit.) angegebenen Anfangsgemischen ein Herauslösen irgendwelcher Fraktionen nicht möglich war, wurde als Lösungsgemisch I eine Mischung von 10 Vol.-Teile Alkohol und 16,5 Vol.-Teile Essigester, als Lösungsgemisch II mit 18 Vol.-Teile Essigester, als Lösungsgemisch III mit 19,5 Vol.-Teile Essigester usw. angewendet. Die herausgelösten Fraktionen wurden dann mit Fraktion I, II usw. bezeichnet.

Bei der viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung der einzelnen herausgelösten Fraktionen ergaben sich die in Tabelle XIIIa bis XIIId angeführten Werte. Beim Vergleich der Tabellen XIIIa und XIIIb fällt auf, daß durch

[24]) H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle und Deutsche Kunstseidenzeitung V (Juli, September 1939).
[25]) H. Staudinger und R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
[26]) Vgl. H. Staudinger und A. W. Sohn, Cellulosechem. **18**, 25 (1940).

Tabelle XIII.

	Gew.-Proz.		Polymerisationsgrad	
a) Nach der 18proz. Tauchung neutralisiert.				
Cuox-DP. = 825, Nitro-DP. = 1045				
Fr. I	24,5	22,3	445	430
Fr. II	30,7	32,6	850	890
Fr. III	16,1	—	1040	—
Fr. IV	17,6	—	1310	—
Rest	11,1	—	1645	—
b) Nach der 12proz. Tauchung neutralisiert.				
Cuox-DP. = 870, Nitro-DP. = 1000				
Fr. I	27,7	30,5	530	530
Fr. II	30,5	31,0	940	950
Fr. III	8,8	8,4	1080	1100
Fr. IV	22,1	21,1	1200	1235
Rest	11,0	9,1	1620	1630
c) Nach dem Zerfasern neutralisiert.				
Cuox-DP. = 850, Nitro-DP. = 860				
Fr. I	41,8	43,4	555	550
Fr. II	22,3	21,1	810	825
Fr. III	17,3	19,5	1040	1025
Fr. IV	14,3	11,8	1265	1285
Rest	4,4	4,2	1470	1475
d) Nach 24 Stunden Reife neutralisiert.				
Cuox-DP. = 505, Nitro-DP. = 585				
Fr. I	47,4	49,7	445	—
Fr. II	27,8	27,0	640	635
Fr. III	11,5	10,9	705	745
Rest	13,3	12,3	860	865

die Nachtauchung der Polymerisationsgrad der ersten Fraktion um fast 100 Einheiten gestiegen ist, während die Werte der anderen Fraktionen, bis auf geringere prozentuale Verschiebungen, sich im wesentlichen noch erhalten haben. Daraus geht eindeutig hervor, daß ein großer Teil niedermolekularer Bestandteile im Verlauf der zweiten Tauchung aus dem Zellstoff herausgelöst worden ist. Nach beendeter Zerfaserung (Tabelle XIIIc) liegen die Verhältnisse bereits so, daß die erste Fraktion mengenmäßig als Folge des Zerfalls höherer Ketten zugenommen hat. Außerdem ist der Polymerisationsgrad etwas angestiegen. Dieser Abbau hat sich vor allem bei der höchsten Fraktion bemerkbar gemacht, die sich von 10 Proz. auf etwa 4 Proz. Gewichtsanteile und gleichzeitig von einem Polymerisationswert von 1625 auf 1470 verringert hat. In den mittleren Fraktionen macht sich hier der Zerfall noch nicht sonderlich bemerkbar, da diese anscheinend auf Kosten der jeweils nächsthöheren Fraktion ihren gewichtsprozentualen Anteil zu erhalten, ja sogar noch teilweise zu steigern vermögen. Erst nach einer längeren Reifezeit (Tabelle 13d) liegen die Polymerisationsgrade so, daß ein wesentlicher Abbau zu verzeichnen ist. Hierbei hat die erste Fraktion mengenmäßig weiter zugenommen, so daß sie jetzt fast 50 Proz. des gesamten Zellstoffs ausmacht. Dadurch, daß die niedermolekularen Bestandteile, die nach der ersten Tauchung noch vorhanden waren, bei der Nachtauchung im wesentlichen herausgelöst wurden, liegt der Polymerisationsgrad der ersten Fraktion nach beendeter 45stündiger Reife nicht niedriger, als der Polymerisationsgrad bereits nach der ersten Tauchung lag. Auf die Restfraktionen wirkte sich der Abbau so aus, daß ein Polymerisationsgrad über 1000 nicht mehr vorlag (vgl. Fig. 16).

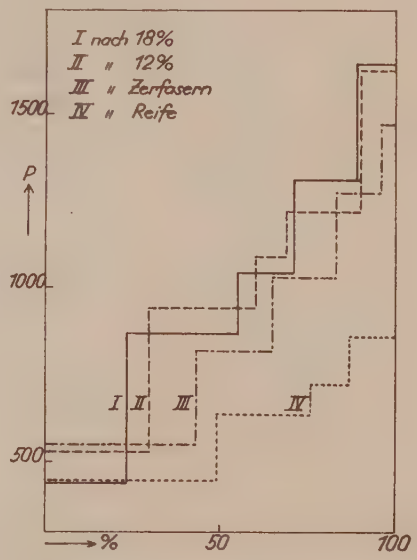


Fig. 16. Kettenlängenverteilung verschieden vorbehandelter Zellstoffe.

f) Polymerisationsgrad der Regeneratfasern.

Der Hauptabbau findet wie weiter oben festgestellt wurde im ersten Reifestadium der Natronzellulose und der darauf folgenden Xanthogenierung und Dispergierung statt. Bei den nachgetauchten Zellstoffen liegt aber der Durchschnittspolymerisationsgrad der Natronzellulose zu Beginn der Xanthogenierung noch höher, als dies bei normal getauchten Zellstoffen der Fall ist. Diese Erhöhung des Polymerisationsgrades muß sich demgemäß auch beim Polymerisationsgrad der Regeneratfasern bemerkbar machen. Dieses wurde auch bei den vorliegenden Untersuchungen bestätigt. Während Fasern aus normal behandelten Zellstoffen (18 Proz. NaOH,

2 Tage Reife) Durchschnittspolymerisationsgrade zwischen 420 und 435 aufwiesen, hatten solche aus nachgetauchten Zellstoffen Polymerisationsgrade zwischen 445 und 470. Es ist demnach auch in der fertigen Faser deutlich der günstige Einfluß der Nachtauchung auf den Abbau des Zellulosemoleküls ersichtlich.

g) Vergleich textiler Daten.

Durch die Doppeltauchung wird demnach ein Teil der niedermolekularen Zellulosebestandteile bereits während des Tauchprozesses aus dem Zellstoff herausgelöst. Andererseits werden beim Reifevorgang die längsten Molekülketten in viel stärkerem Maße aufgespalten als die weniger langen. Dadurch tritt einmal durch Herauslösen, zum andern Mal durch Abbau eine Vergleichmäßigung hinsichtlich des Polymerisationsgrades beim gereiften Zellstoff ein. Trotzdem ist nach einer zweitägigen Reife unter den hier angewandten Bedingungen, wie Reifetemperatur und Alkaligehalt der Natronzellulose, die Aufspaltung der einzelnen Faserbauelemente noch nicht so weit fortgeschritten, daß sich beim Lösen des Xanthats die günstigste Dispergierung ergibt. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie man sie bei der Herstellung von Viskosen aus zu kurz gereiftem Natronzellstoff vorfindet.

Weiter oben wurde bereits erwähnt, daß eine gut verspinnbare Viskose einen gewissen Teil Faserbruchstücke enthalten kann, ohne daß die mechanischen Eigenschaften der Regeneratfasern merklich leiden, allerdings unter der Voraussetzung, daß diese Bruchstücke eine bestimmte Größe nicht überschreiten. In Viskosen, deren Zellstoff mit 18 Proz. Lauge getaucht und 45 Stunden gereift ist, werden sich normalerweise nur sehr wenige und sehr fein aufgestellte Faserbruchstücke feststellen lassen. Wird der Zellstoff mit 13proz. Lauge nachbehandelt und einer 45stündigen Vorreife unterzogen, so finden sich bereits weit mehr und gröbere Faserbruchstücke vor. Trotzdem lassen sich derartige Viskosen noch gut verspinnen, da diese Faserbruchstücke größenordnungsmäßig noch in einem Gebiet liegen, daß sie auch die feinen Bohrungen der Kunstseidenspinndüsen ohne weiteres zu passieren vermögen. Weniger günstig liegen die Verhältnisse bei Viskosen, die aus mit 12 Proz. Lauge nachgetauchtem Zellstoff hergestellt sind. Unter den obigen Bedingungen ist bei diesen Viskosen der Aufteilungsgrad schon merklich geringer. Gröbere Faserbruchstücke finden sich hier bereits in größerer Menge und können der Viskose ein grießliches Aussehen verleihen. Die Spinnbarkeit ist auch dementsprechend schlechter, namentlich in weiter gereiftem Zustand der Viskose, da hier anscheinend auch noch eine Aggregation der einzelnen Zellulosepartikeln in der Viskose eintritt.

Diese hier geschilderten Eigenschaften der einzelnen Viskosen und ihre verschiedenartige Spinnbarkeit haben naturgemäß auch ihren Einfluß auf die textilen Daten des so gewonnenen Fasergutes (Tabellen XIVa, XIVb und XVa,

Tabelle XIVa und XIVb. Reißfestigkeit und Dehnung bei Nachtauchung mit 13 Proz. NaOH und 45 Stunden Vorreife.

Nr.	HR	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
						18/13 Proz., 45 Stunden Reife. Mit Streckung.										
I	g/den						2,4	2,2								
	% D						8	11								
II	g/den			2,5		2,3		2,1	2,2							
	% D			18		11		9	11							
III	g/den				1,6		2,1			2,1	1,8					
	% D				16		11			9	14					
IV	g/den					2,4			2,3			1,9				
	% D					18			11			13				
						18/13 Proz., 45 Stunden Reife. Ohne Streckung.										
I	g/den						1,3	1,4								
	% D						26	27								
II	g/den			1,7		1,4		1,3	1,5							
	% D			37		24		26	22							
III	g/den				1,1		1,2			1,4						
	% D				30		28			23						
IV	g/den					1,7			1,6			1,3				
	% D					38			27			22				

Tabelle XVa und XVb. Reißfestigkeit und Dehnung bei Nachtauchung mit 12 Proz. NaOH und 45 Stunden Vorreife.

Nr.	HR	20	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
							18/12 Proz., 45 Stunden Reife. Mit Streckung.									
I	g/den				2,2			2,2				1,9				1,5
	% D				18			12				13				15
II	g/den							2,4		1,9	2,0		1,9		1,5	
	% D							12		11	11,5		12		17	
III	g/den						2,5			2,0			1,75			1,4
	% D						13			12			12			15
IV	g/den	1,7	2,1				1,9		2,0	1,9		1,7	1,7		1,6	
	% D	17	18				11		10	10		12	12		17	
							18/12 Proz., 45 Stunden Reife. Ohne Streckung.									
I	g/den				1,45			1,6				1,1				1,1
	% D				28			29				25				26
II	g/den				1,6			1,4		1,3	1,3		1,2		1,2	
	% D				28			37		28	30		26		26	
III	g/den						1,4			1,1			1,0			1,0
	% D						29			33			23			27
IV	g/den						1,2		1,25	1,3		1,25	1,1			
	% D						34		30	24		25	22			

XVb). Die aus diesen Werten ermittelten Kurven zeigen, daß bei einer Reifezeit von 45 Stunden noch kein merkbarer günstiger Einfluß der Nachtauchung auf die textilen Daten der Fasern eintritt, vermutlich weil bei 45 Stunden Reife schon bei einer normalen Tauchung mit 18 Proz. Lauge das Aufteilungsoptimum erreicht ist, während dies bei der Nachtauchung noch nicht der Fall ist. Ferner weisen die Kurven der 18/12 Proz. (Fig. 17, Kurve III) und 18/13 Proz. (Fig. 17, Kurve II) Tauchung kein scharf umgrenztes Festigkeitsmaximum in einem bestimmten Reifegebiet auf, wie es bei den auf übliche Art hergestellten Kunstfasern im Gebiet von 12 bis 10 Hottenroth-Einheiten auftritt. Vielmehr scheinen sich Maximalwerte bei etwas höheren Hottenroth-Zahlen zu ergeben, um dann, ohne ein ausgesprochenes Maximum zu erreichen, langsam abzufallen. Vergleicht man die hier erhaltenen Werte mit denjenigen, die von Fasern stammen, deren Natronzellulose nur etwa 20 Stunden, und denjenigen, deren Natronzellulose etwa 70 Stunden gereift ist, so sieht man, daß im ersten Fall der Verlauf der Festigkeitskurve noch unter dem der 18/12 Proz.-Kurve, im zweiten Fall bereits wieder unter der 18/12 Proz.-Kurve verläuft, das Optimum also, trotz ausgezeichneter Spinnbarkeit dieser Viskosen, schon wieder überschritten ist. Der Reifeprozeß muß demnach so geleitet werden, daß bei Zellstoffen, die mit schwächeren Laugen nachgetaucht sind, die Reifezeit in genau kontrollierten Grenzen verlängert wird. Wie auch an dem Diagramm der fraktionierten Auflösung gezeigt wurde, ist es mit Hilfe der Nachtauchung möglich, die faserverschlechternden niedermolekularen Bestandteile aus dem Zellstoff und damit aus der Regeneratfaser zu entfernen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung bleiben einer besonderen Arbeit vorbehalten.

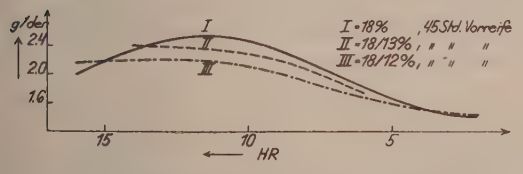


Fig. 17. Reißfestigkeit in Abhängigkeit von der Hottenrothreife bei Tauchung mit 18 Proz., 18/13 Proz., 18/12 Proz. NaOH und 45 Stunden Vorreife (mit Streckung).

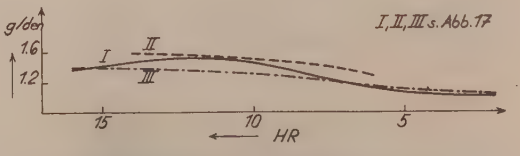


Fig. 18. Reißfestigkeit in Abhängigkeit von der Hottenrothreife bei Tauchung mit 18 Proz., 18/13 Proz., 18/12 Proz. NaOH und 45 Stunden Vorreife (ohne Streckung).

Zusammenfassung.

An einer Anzahl von Zelluloseregeneratfasern wurde der Einfluß der Herstellungsweise der Viskose und der Spinnart auf die Fasereigenschaften untersucht. Hierfür wurden Viskosen hergestellt, deren Zellstoff mit 18 Proz. Natronlauge „getaucht" und darauf verschiedenen Reifezeiten unterworfen wurde. Außerdem wurden bei einem Teil der Versuche „Nachtauchungen" des Zellstoffs mit schwächeren Laugen vorgenommen. Zur Xanthogenierung wurden 35 Proz. Schwefelkohlenstoff verwendet.

Es wurde nach zwei verschiedenen Verfahren gesponnen:

1. nach dem Kunstseidendüsenverfahren,
2. nach dem Trichterstreckverfahren im offenen Trichter.

Bei dem Kunstseidendüsenverfahren wurden Fällbadzusammensetzung und -temperatur, zugeführte Viskosemenge und Abzugsgeschwindigkeit konstant gehalten. Variiert wurden Reifegrad der Viskose und Abzugsart, und zwar wurde erstens durch direkten Spulenabzug von der Düse, zweitens durch Einschaltung einer zusätzlichen Streckvorrichtung zwischen Düse und Spule gesponnen.

Beim Trichterstreckverfahren wurden geförderte Viskosemengen, Koagulationsbad und Abzugsart konstant gehalten. Variiert wurden Reifegrad der Viskose und demzufolge auch die Temperatur des Koagulationsbades, ferner wurde auch die Abzugsgeschwindigkeit in gewissen Grenzen geändert.

Die auf diese Arten hergestellten Regeneratfasern wurden auf folgendes untersucht:

1. Polymerisationsgrad der Fasern und der entsprechenden Natronzellulosen,
2. Alkalilöslichkeit,
3. technologische Eigenschaften (Reißfestigkeit und Dehnung),
4. Quellung,
5. Orientierung,
6. Querschnittsform.

Hierbei ergeben sich folgende Resultate:

1. Der Durchschnittspolymerisationsgrad der Fasern sinkt mit zunehmender Vorreife der Natronzellulose ab. Von untergeordneter Bedeutung für den DP. ist die Viskosenachreife.

2. Die Alkalilöslichkeit der Fasern ist nur in geringem Maße abhängig vom DP., Fasertiter, Viskosereife und Orientierung der Kristallite in Fasern. Von großer Bedeutung ist dagegen das Spinnverfahren, nach dem die Fasern hergestellt sind.

3. Durch eine kurze „Vorreife" der Natronzellulose (20 Stunden, 20° C) werden wohl höhere Durchschnittspolymerisationsgrade erreicht, doch zeigen diese Fasern keine bessere Reißfestigkeit und Dehnung. Die besten Ergebnisse werden von Fasern erhalten, deren Natronzellulose einer mittleren „Vorreife" (45 Stunden 20° C) unterworfen worden war. Hierbei liegen die Reißfestigkeiten wesentlich höher als bei Fasern aus kürzer oder länger vorgereiften Natronzellulosen. Bei längeren Reifezeiten (70 bzw. 120 Stunden, 20° C) tritt wieder ein merklicher Abfall der Faserfestigkeit ein.

4. Die Faserquellung wird durch veränderte Viskoseherstellung oder -spinnart nicht beeinflußt, desgleichen tritt keine wesentliche Veränderung durch verschiedene Aufarbeitung, wie Entschwefelung oder Bleiche, auf. Dagegen ist die Quellung abhängig von Viskosenachreife, Titer und Orientierung der Kristallite in der Faser.

5. Die Art der Viskoseherstellung und Spinnart übt auf die Orientierung keinen Einfluß aus. Diese ist nur abhängig von Viskosereife und -streckung.

6. Desgleichen tritt eine Änderung der Querschnittsform nur durch Viskosereife und Strekkung ein.

Die „Nachtauchung" des Zellstoffs mit schwächeren Laugen übt eine veredelnde Wirkung auf den Zellstoff aus, da hierbei niedermolekulare Bestandteile herausgelöst werden.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Professor Dr. W. Schramek für seine Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Desgleichen danken die Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Apparaten und für die Forschungsbeihilfe.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Thiessen, P. A., und K. Molière-Dahlem, **Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen.** (Ann. Physik [5] **34**, 449, 1939.)

Wegen der starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kristallgitter darf hier (im Gegensatz zu den Röntgenstrahlen) der Brechungseffekt nicht vernachlässigt werden. Er erweist sich an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende als verschieden. Vermutlich ist das auf den Einfluß der Absorption zurückzuführen. Hinzukommen könnte aber auch der submikroskopische Feinbau, Unterschiede in der Gitterkonstanten oder verschiedene adsorbierte Fremdstoffschichten. R. E. Lg.

Tanaka, K.-Kyoto, **Molekulare Orientierung in dünnen Oberflächenfilmen einigerFettsäuren und Öle.** (Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Ser. A **22**, 377, 1939.)

Bei einer bestimmten Erwärmung der auf polierte Kupferplatten aufgetragenen Schichten zeigt die Elektronenbeugung den Übergang aus dem geordneten in den ungeordneten Zustand an. Diese Übergangstemperatur liegt für Stearin- und Palmitinsäure bei 120—130° C, für Öl- und Linolsäure bei 55—65° C. R. E. Lg.

Devaux, H., **Die Benetzbarkeit der festen Oberflächen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **210**, 27, 1940.)

Das Wasser, welches eine sehr reine Glasoberfläche anscheinend gleichmäßig benetzte, zieht sich nach einiger Zeit zu einzelnen Tropfen zusammen. Es wird vermutet, daß eine monomolekulare Wasserhaut den Raum zwischen den Tropfen ausfüllt. — Daneben wird angenommen, daß auch eine frisch gebrochene Glasfläche aus einem Mosaik von hydrophilen und hydrophoben Stellen zusammengesetzt ist. R. E. Lg.

Hedvall, J. A.-Göteborg, **Reaktionsaktivierung von SiO_2 durch Vorbehandlung mit Sauerstoff.** (Naturwiss. **28**, 429, 1940.)

Zur Deutung der beobachteten Steigerung der Reaktionsfähigkeit mit CaO wird angenommen, daß die in O_2 erhitzt gewesene SiO_2 an einzelnen Stellen ihren O mit äußerem O ausgetauscht hat, und daß dabei Gitterstörungen entstanden. Methylenblau-Anfärbungen nach R. Rieke (1928) zeigen ebenfalls, daß so vorbehandelte SiO_2 ein anderes Adsorptionsvermögen besitzt. R. E. Lg.

Haurowitz, F., und P. Schwerin-Istanbul, **Häminkatalysen im Grenzflächenfilm zwischen Wasser und Ölphase.** (Enzymologia **9**, 193, 1940.)

Wird Linolsäure echt gelöst, so führt Hämin keine katalytische Oxydation herbei. Diese erfolgt aber, wenn Linolsäure in Emulsionsform vorliegt. [Dabei wird, wie dieselben (J. biol. Chemistry **140**, 353, 1941) nachweisen, das Hämin zerstört. Es wirkt übrigens stärker als anorganische Fe-Verbindungen.] R. E. Lg.

Whitman, N., und Ch. Rosenblum, **Die Adsorption von Alphazurin durch Kaliumnitrat.** (J. physic. Chem. **45**, 801, 1941.)

1 qcm der Kristalloberfläche adsorbiert $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ g des blauen Farbstoffs $Ca(C_{27}H_{35}N_2O_7S_2)_2$. So kommen drei Paare K^+- und NO_3^--Ionen auf ein Molekül Farbstoff. R. E. Lg.

Went, J. J.-Eindhoven, **Adsorptionserscheinungen auf massiven Metalloberflächen, gemessen mit Hilfe des elektrischen Kontaktwiderstandes.** (Physica **8**, 233, 1941.)

Die von R. Holm und W. Meissner (1932) gemessenen Kontaktwiderstände sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß das auf den beiden Metallen adsorbierte Gas einen kleinen Spalt zwischen den beiden Elektroden schafft. Es wird hier am System Molybdän—Sauerstoff gezeigt, daß man auf diese Weise sowohl die van der Waal'sche wie die aktivierte Adsorption bestimmen kann. Angedeutet wird auch die Orientierung an der Oberfläche und die Wanderung der durch van der Waals'sche Kräfte adsorbierten Moleküle über die Oberfläche. R. E. Lg.

Schröter, R.-Leverkusen, **Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren.** (Angew. Chem. **54**, 229, 252, 1941.)

Die Katalysatoren nach Raney werden so hergestellt, daß man ein katalytisch wirksames Metall mit einem unwirksamen Metall legiert, die Legierung zerkleinert und das unwirksame Metall herauslöst. Beispielsweise erschmilzt man eine Legierung von Al mit 30—50 Proz. Ni und löst das Al in NaOH. — Ein solches Ni verhält sich elektrochemisch wie eine H_2-Elektrode, da es etwa $^1/_2$ Mol H gebunden enthält. Es ist daher ein äußerst wirksames Kontaktmaterial für Hydrierungen. — Die Abhandlung enthält eine große Fülle genauer Angaben über die Brauchbarkeit solcher Legierungen (Fe, Cu, Co, Ni), und bei Ni insbesondere werden folgende Gruppen besprochen, bei denen man durch Raney-Nickel zu günstigen Ergebnissen gelangt: Hydrierungen von Äthylenverbindungen, Azetylenverbindungen, der Karbonylgruppe; Einführung der Aminogruppe; Reduktion der Karboxylgruppe und von halogenhaltigen Verbindungen; Hydrierungen aromatischer und heterozyklischer Verbindungen. Pr.

Knoll, M., Berlin-Charlottenburg: Elektrot. Labor. d. Techn. Hochschule. **Nachweis aufgewachsener Oxydschichten des Eisens mit dem Elektronenabtaster.** (Physik. Z. **42**, 120, 1941.)

Verf. bestimmt in einer elektro-optischen Apparatur die Sekundäremission von verschieden vorbehandeltem Eisen (Armco-Eisen geglüht, an Luft stehen gelassen und durch 40proz. Salpetersäure passiviert). Die Sekundäremission wird bestimmt durch Abtasten der Proben mit Hilfe eines Elektronenstrahles und Übertragen des Sekundärelektronenstromes auf eine synchron gesteuerte Braun'sche Röhre. Es zeigt sich, daß die Sekundäremission am größten ist beim ausgeglühten Eisen, um einige Prozent geringer bei der an Luft stehengelassenen Probe, und schließlich nur sehr klein ist bei dem mit Salpetersäure behandelten Stück. Die Spannung des Abtaststrahles durfte nicht zu hoch gesteigert werden (sie lag bei den Versuchen bei 1 kV), da sonst die Gefahr bestand, daß die dünnen passivierten Schichten durchschlagen wurden. K. Hoffm.

III. Kolloidforschung.

Friedman, L., K. Klemm und F. K. Thompson, **Die Verbindung von Gelatine mit Säuren und Basen.** (J. physic. Chem. **43**, 1133, 1939.)

Viskosimetrische Untersuchungen = I bei 40° C und elektrometrische Titrationen bei 35° C = II ergaben folgende Verbindungsgewichte für Gelatine:

	I	II
HCl	1010	1085
$HClO_4$	995	960
H_2SO_4	926	1030
H_3PO_4	700	730
Essigsäure	13	—
NaOH	800	—
KOH	1080	—
NH_4OH	216	—

[Die Tatsache, daß für II Durchschnittswerte angegeben sind, legt den Gedanken nahe, daß der Abbauzustand der Gelatine von Bedeutung sein kann. Ref.] R. E. Lg.

Buchholz, E.-Dresden, Inst. f. Kolloidchemie d. T. H., **Beiträge zur Kenntnis der Systeme WO_3/H_2O. I. Herstellung löslicher Wolframsäure.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 149, 1940.)

Durch Umsetzung von normalem Silberwolframat (Ag_2WO_4) mit Salzsäure läßt sich durch kräftiges Schütteln mit reinstem Quarzsand elektrolytfreie, wasserlösliche Wolframsäure herstellen. Die Prozedur des Schüttelns ist zur quantitativen Durchführung der Reaktion unbedingt nötig, da letztere sonst rasch zum Stillstand kommt. Die Wolframsäure geht über den kolloiden Zustand allmählich molekulardispers in Lösung. Die molekular gelöste Säure läßt sich durch Ultrafiltration abtrennen und ist deren Menge im Sinne der Wo. Ostwald'schen Bodenkörperregel von der Menge des Bodenkörpers abhängig. Der Gehalt der klaren Ultrafiltrate an WO_3 beträgt bis zu 2 g im Liter. Beim Verdünnen wird das Gleichgewicht zwischen den einfachen und Polywolframationen zugunsten der einfachen verschoben. D.

Buchholz, E.-Dresden T. H., **Beiträge zur Kenntnis der Systeme WO_3/H_2O. II. Konduktometrische und potentiometrische Titration von Wolframsäure.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 168, 1940.)

Aus der konduktometrisch und potentiometrisch mittels Natronlauge ausgeführten Titration der durch Umsetzung von Silberwolframat mit Salzsäure erhaltenen wässerigen Lösungen der Wolframsäure ergibt sich, daß die Ionen der primär in Lösung gehenden Monowolframsäure unbeständig sind. Die Reaktion dieser Ionen untereinander führt zur Bildung einer Isopolysäure. Die Neutralisation dieser, nach G. Jander als Hexawolframsäure aufzufassenden Polysäure ist beendet, wenn das Salz $Na_3(H_3W_6O_{21} \cdot aq)$, das sogenannte Metawolframat, gebildet ist. Bei der stufenweisen Zugabe weiterer Mengen der Natronlauge wird die nach jedem Laugenzusatz alkalische Lösung zunächst rasch, später langsamer wieder sauer. Hierbei tritt zunächst eine Umlagerung zum „Parawolframat" ein, welche dann zum normalen Monowolframat (Na_2WO_4) aufgespalten wird.

Bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Mannit vor der Zersetzung des Silberwolframats gelingt es, die ursprünglich in Freiheit gesetzte Monowolframsäure als Peroxywolframsäure bzw. eine komplexe Mannitwolframsäure zu fixieren. Beide Säuren bilden Salze, die 1 Na_2O auf 2 WO_3 enthalten. D.

Buchholz, E.-Dresden T. H., **Beiträge zur Kenntnis der Systeme WO_3/H_2O. III. Wolframtrioxydhydrate.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 225, 1940.)

Klare, wässerige Lösungen der Wolframsäure, die durch Umsetzung von Silberwolframat mit Salzsäure und nachheriger Ultrafiltration des Reaktionsgemisches gewonnen wurde, werden nach abgestuften Zusätzen von Salzsäure sich selbst überlassen. Hierbei scheiden sich, je nach der Temperatur und dem Konzentrationsgrad der zugesetzten Salzsäure im Laufe der Zeit verschiedene Hydrate des WO_3, die durch Analysen, isotherme Entwässerung und Röntgenaufnahmen weiter untersucht werden.

1. Aus salzsäurefreien und ganz schwach salzsauren Lösungen kristallisiert bei 20° ein hellgrünes Hydrat, $WO_3 \cdot 2\,H_2O$, aus, während aus stärker sauren Lösungen weiße, amorphe Niederschläge ausfallen, die in stark salzsaurer Lösung in ein hellgrünes feindisperses 2-Hydrat übergehen, das mit dem obigen identisch ist. In mittleren Säurestufen (0,02—0,1 n) bildet sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $WO_3 \cdot 1\,H_2O$.

2. Bei 100° und aus stark salzsaurer Lösung (0,2—1 n) erhält man die bekannte gelbe Wolframsäure, $WO_3 \cdot 1\,H_2O$, die nach mehreren Monaten unter Wasserabgabe in wasserfreies blaßgrünes WO_3 übergeht. Bei mittleren Säurestufen entsteht ein beständiges Hydrat, welches 1 H_2O auf 2 WO_3 enthält, während aus schwach sauren Lösungen ein Gemisch von weißem $^1/_2$-Hydrat und gelbem 1-Hydrat erhalten wird.

3. Bei 0° werden zunächst amorphe, weiße Gele abgeschieden, die sich nach einiger Zeit in die bei gewöhnlicher Temperatur bildenden grünen Formen umsetzen.

4. Im Vakuum, $CaCl_2$ oder bei 100° verliert das hellgrüne Hydrat $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ ein Molekül Wasser. Es hinterbleibt ein dunkelgrünes 1-Hydrat, welches mit dem obigen 1-Hydrat und mit dem bei 100° erhaltenen gelben 1-Hydrat übereinstimmt.

Sämtliche WO_3-Hydrate lassen sich auf 5 verschiedene Typen zurückführen, die mit Ausnahme der ersten klar unterschiedliche Kristallgitter bilden: 1. Instabile, gallert-amorphe weiße Wolframsäure mit mehr als 2 H_2O auf 1 WO_3. 2. Hydrat: $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ (hellgrün). 3. Hydrat: $WO_3 \cdot 1\,H_2O$ (gelb). 4. Hydrat: $WO_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ (weiß). 5. Wasserfreies WO_3. D.

Buchholz, E.-Dresden T. H., **Beiträge zur Kenntnis der Systeme WO_3/H_2O. IV. Kristallographie des Hydrates $WO_3 \cdot 2\,H_2O$.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 244, 1940.)

Die von C. Wöhler und W. Engels untersuchte, nach Th. Graham hergestellte kolloide Wolframsäure, nach dem Eindunsten eine glasige Masse, scheidet sich nach mehrmonatlichem Stehen in großen, doppelt brechenden Kristallen aus. Der Verf. beobachtete die gleiche Erscheinung nach 13monatlichem Aufbewahren der kolloiden Lösung. Die kristallographische Untersuchung dieses Vorganges ergab fast ausnahmslos Zwillingsbildungen nach Art der Philippsil. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die einzelnen Durchdringungskomponenten je nach ihrer Lage hell oder dunkel und zeigen beim Drehen lebhaften Pleochroismus. Da nur das 2-Hydrat des WO_3 zur Ausbildung solcher Kristalle befähigt ist, muß angenommen werden, daß bei der Oxydation von in Wasser dispergierten Wolframteilchen nicht wasser-

freies WO_3, sondern eine hydratisierte Wolframsäure entsteht, aus deren Lösung das 2-Hydrat $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ auskristallisiert. D.

Dawihl, W.-Berlin, **Über den Zustand der Wolframsäure in Ammoniumwolframatlösungen und die Adsorption von Wolframsäure an Ferrihydroxyd.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 198, 1940.)

Aus den Untersuchungen über die Einwirkung von Ferrichloridlösungen und Ferrihydroxyd auf Lösungen von Parawolframat geht hervor, daß die Wolframsäure in diesen Lösungen sich größtenteils in chemisch schwachgebundenem kolloidem Zustand befindet. Damit in Zusammenhang scheint auch die sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit des Ammoniumparawolframats in Wasser und wässerigem Ammoniak zu sein. D.

Lamm, O., und Malmgen, H.-Upsala, **Dispersitätsmessungen an einem hochpolymeren Metaphosphat nach Tammann.** (Z. anorg. allg. Chem. **245**, 103, 1940.)

Zur Untersuchung gelangte ein von Tammann beschriebenes hochviskoses Polymetaphosphat. Hierbei wurde Ultrazentrifugierung und Diffusion angewandt. Nach Behebung der hohen Zähigkeit durch Elektrolytzusatz verhielt sich die Substanz wie ein normal sedimentierender und diffundierender hochmolekularer Stoff. Der Anfangswert des durchschnittlichen Molekulargewichtes betrug in salzsaurer Lösung 20000, gerechnet auf $HNa_2(PO_3)_3$. In Lösungen, die Natriumrhodanit enthielten, ergab sich das mittlere Molekulargewicht des Hauptbestandteiles zu 100000 bis 140000; hierbei enthielt die Lösung in kleinen Mengen eine Substanz von niedriger Sedimentationsgeschwindigkeit. Lösungen, die Natriumhydroxyd enthielten, zeigten ein ähnliches Verhalten.

In Natriumrhodanitlösung von höchstens 0,3 n ist das Polymetaphosphat stabil; bei höherer Salzkonzentration fällt es aus. In Salzsäure findet ein Abbau der Substanz statt, desgleichen, jedoch langsamer, in Natriumhydroxydlösung. Ein technisches „Natriumhexametaphosphat" war bis zu einem Viertel sedimentierbar, enthielt somit eine bedeutende Menge niedrigdispersen, hochpolymerisierten Salzes. D.

Strätling, W., und Zur Strassen, H.-Wolfen und Paderborn, **Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wässeriger Lösung. I. Die Aktivität des gebrannten Kaolins.** (Z. anorg. allg. Chem. **245**, 257, 1940.)

Die Verf. untersuchen den Verlauf der Kalkaufnahme von ungeglühten und auf 400—1100° vorgeglühtem Zettlitzer Kaolin beim Schütteln mit Kalkwasser bei 20°. Es zeigte sich ein Adsorptionsstadium, in dem die 500°-Brennstufe am aktivsten ist, und ein Reaktionsstadium, in dem die Brennstufen von 500—700° gleichwertig sind. Die höchste Kalkaufnahme findet nach etwa 40 Tagen statt und liegt bei ungefähr 3 Mol CaO auf 1 Mol $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$. Die ausgeführten kalorimetrischen Messungen der Benetzungswärme und der Adsorptionswärme in Wasser entsprechen der chemischen Untersuchung des Adsorptionsstadiums. D.

Dieselben, **Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wässeriger Lösung. II. Die Reaktionsprodukte im Zusammenhang mit dem System Kalk—Kieselsäure—Tonerde—Wasser.** (Z. anorg. allg. Chem. **245**, 267, 1940.)

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wässeriger Lösung wurde durch Vergleich mit Reaktionen zwischen Gemischen von Kalziumaluminat, Kalk und Kieselsol als $3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot aq$, gemischt mit einem kristallinen Bodenkörper ermittelt. Der letztere hat die vermutliche Zusammensetzung

$$2\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot aq.$$

Zu denselben Resultaten gelangt man auch durch Hydratation von Trikalziumsilikat mit Tri- bzw. Monokalziumaluminat. Desgleichen konnte die Bildung von $3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot aq$ bei der Hydratation von Portlandzementklinker erwiesen werden. D.

Strese, H., und U. Hofmann-Rostock, **Synthese von Magnesiumsilikatgelen mit zweidimensional regelmäßiger Struktur.** (Z. anorg. allg. Chem. **247**, 65, 1941.)

Magnesiumsilikatgele, welche durch Kochen von Lösungsgemischen von Magnesiumchlorid und Kieselsäurehydrat mit Kaliumhydroxyd und Kalziumhydroxyd erhalten wurden, ergaben zum Unterschied von ähnlich gefällten Aluminiumsilikaten deutliche Interferenzen, alle charakteristisch für die Silikatschichte der Ionmineralien. Die Zusammensetzung der Gele war bei geeigneter Wahl der Darstellung die des Montmorillonits, $Mg_3(OH)_2 \cdot Si_4O_{10} + n\ H_2O$. Die Gele bestehen im wesentlichen aus einzelnen Magnesiumsilikatschichten, was sich aus den Bestimmungen des spezifischen Gewichts, Brechungsvermögens, thermischen Abbaus und Wasseraufnahme ergab. Bei geeignetem Verhältnis von Magnesiumchlorid und Kieselsäure entstanden beim Kochen Gele, deren Zusammensetzung und Struktur dem Antigorit,

$$Mg_6(OH)_8 \cdot Si_4O_{10},$$

nahestand. Durch hydrothermale Behandlung der Gele resultierte Antigorit. D.

Jander, W., und B. Franke-Frankfurt a. M., **Die Bildung von Kalziumhydrosilikaten aus Kalziumoxyd und Kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen Drucken.** (Z. anorg. allg. Chem. **247**, 161, 1941.)

In zwei früheren Mitteilungen (W. Jander und J. Wuhrer, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 273, 1938; W. Jander und R. Fett, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 145, 1939) über hydrothermale Reaktionen wurden Untersuchungen über Magnesiumhydrosilikate beschrieben, die zu weitgehender Aufklärung der Bildung wichtiger Mineralien führte. Von ähnlicher Bedeutung sind die wasserhaltigen Kalziumsilikate. Im System $CaO—SiO_2—H_2O$ entstehen bei 300—350° bei Gegenwart von flüssigem Wasser aus Kalziumoxyd und Kieselsäuregel die Verbindungen $2\ CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; $2\ CaO \cdot SiO_2 \cdot O \cdot 5\ H_2O$; $3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot H_2O$; $CaO \cdot SiO_2 \cdot O \cdot 25\ H_2O$ (Xonolit). Die erste dieser Verbindungen geht bei etwa 350° über in $2\ CaO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$. Aus Kalziumhydroxyd und Kieselsäuregel entsteht beim Molverhältnis 3:2 zunächst eine Mischung von $2\ CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ bzw. $2\ CaO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ und $CaO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}25\ H_2O$, woraus dann in sehr träger Reaktion $3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot H_2O$ entsteht. Ein Zustandsdiagramm erläutert die gefundenen Tatsachen. D.

Heintz, E., **Physikalische Wirkungen hochverdünnter potenzierter Substanzen.** (Naturwiss. **29**, 713, 1941.)

Ausgehend davon, daß im physiologischen und biologischen Geschehen die Wirkungen hochverdünn-

ter Lösungen bekannt sind, untersucht der Verf. die physikalischen Eigenschaften solcher Verdünnungen.

Es werden zunächst eine Reihe von Lösungen hergestellt, die sich in ihrem Gehalt an gelöstem Stoff jeweils um eine Zehnerpotenz unterscheiden. Die Lösungen werden nach dem in der Biologie üblichen Verfahren mit den Bezeichnungen D_1, D_2 usw. versehen, wobei D_1 eine Konzentration von 10^{-1} der Ausgangskonzentration bedeutet. Entsprechend ist die Konzentration der mit D_2 usw. bezeichneten Lösungen. Es wird dann die Intensität der Ultrarotabsorption einer solchen Potenzreihe gemessen, wobei sich ganz unerwartete Resultate ergeben. Zunächst wird bis zu den Potenzen bis etwa D_5 die Intensität der Absorptionsbande des gelösten Stoffes immer schwächer, wie auch zu erwarten ist. Bei höheren Verdünnungen jedoch zeigt es sich, daß die Stärke der Absorption nicht weiter abnimmt, sondern daß die Ultrarotbanden oszillierend in ihrer Intensität zu- und abnehmen. Der Verf. konnte dieses Oszillieren bis zu den höchsten von ihm untersuchten Verdünnungen, die eine Potenz von D_{30}, also eine Konzentration von 10^{-30} der Ausgangslösung hatten, nachweisen. Dabei ist es nach unseren Vorstellungen vollständig unerklärlich, wie diese Verdünnungen noch eine physikalische Wirksamkeit zeigen können, da, wenn man von einer Ausgangskonzentration von $^1/_{10}$ Normalität ausgeht, bei einer Verdünnung von D_{22} etwa nur noch 1 Molekül des gelösten Stoffes im Mol Lösungsmittel enthalten ist. Der Verf. benutzt nun zu seinen Absorptionsmessungen außerordentlich dünne Küvetten (0,1 mm), so daß man eigentlich von Zufall sprechen müßte, wenn oberhalb von Potenzen über D_{20} überhaupt noch ein Molekül des gelösten Stoffes in der untersuchten Flüssigkeit vorhanden ist. Noch eigenartiger sind die Ergebnisse, wenn man die Ausgangslösung im Verhältnis 1:100 verdünnt. Hierbei treten dieselben alternierenden Maxima und Minima der Intensität der Ultrarotabsorptionsbanden auf wie bei den Verdünnungen, die im Verhältnis 1:10 stehen.

Eine Verschleppung des gelösten Stoffes soll mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Ferner hat der Verf. beobachtet, daß beim Erhitzen der Lösungen derjenigen Potenzen, die vorher eine starke Intensität der Absorption zeigen, diese aufgehoben wird.

Versuche des Verf. mit Lösungen, die nicht durch Verdünnen, sondern durch direktes Auflösen von Substanz in einer der Potenzreihe entsprechenden Konzentration hergestellt waren, ergaben, daß die Wirkungen der Verdünnungen hierbei nicht eintreten. Verdünnte, einer Potenz von etwa D_7 entsprechende, aber durch direktes Auflösen erhaltene Lösungen zeigen keine Ultrarotabsorptionsbanden des gelösten Stoffes mehr.

Die gleichen Resultate werden erhalten, wenn man statt der Absorption im Ultrarot die elektrische Leitfähigkeit der Potenzreihe mißt. Im Ultravioletgebiet ist eine solche Wirkung der verdünnten Lösungen jedoch nicht nachweisbar, höhere Potenzen als D_7 ergeben nur noch die Bande des Lösungsmittels.

(Vgl. hierzu das Referat über die Arbeit Druckrey und Richter Seite 228 dieses Heftes.) P.

Husemann, E., **Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration. (267. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.)** (J. prakt. Chem. **158**, 163, 1941.)

Es wird durch verschieden lange Abbauzeit mit 2 n-Salzsäure bei 100° eine polymerhomologe Reihe von Glykogenen hergestellt, von deren Gliedern zunächst durch osmotische Messungen die Molekulargewichte bestimmt werden. Viskosimetrische Messungen ergeben die Bestätigung des Einstein'schen Viskositätsgesetzes, woraus geschlossen wird, daß es sich bei den untersuchten Teilchen um Kolloide mit korpuskularer Gestalt handelt. Verf. bestimmt die Teilchengröße, indem er die Glykogene in Wasser löst und mit reinem Methanol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Der Quotient aus der zugesetzten Methanolmenge am Trübungspunkt und dem Gesamtvolumen ist unabhängig von der Ausgangskonzentration der Glykogenlösung und steigt, wie an Hand einer graphischen Darstellung gezeigt wird, linear mit $1/P^{3/2}$ (P = Polymerisationsgrad). Die aus diesen Messungen sich ergebenden Werte für P zeigen gegenüber den aus den osmotischen Messungen erhaltenen eine Abweichung von höchstens 10 Proz. P.

Weber, O. H., **Über makromolekulare Verbindungen. 263. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Eine neue Methode zur Bestimmung von Karboxylgruppen in Zellulose, Zellulosederivaten und anderen Polyosen.** (J. prakt. Chem. **158**, 33, 1941.)

Die Anzahl der Karboxylgruppen in Zellulose usw. wird dadurch bestimmt, daß die Basenaustauschereigenschaften dieser Verbindungen benutzt werden, um zunächst einen basischen Farbstoff (Methylenblau) an diese anzulagern und diesen dann durch Säuren wieder abzuspalten. Die abgespaltene Menge Methylenblau wird kolorimetrisch bestimmt. P.

Karaoglanov, Z.-Sofia, **Sekundäre chemische Fällungsvorgänge oder Adsorption?** (Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 149, 1941.)

Die Verunreinigungen von Niederschlägen sind hiernach nur in seltenen Fällen durch Adsorption bedingt, sondern meistens durch sekundäre Reaktionen, welche gleichzeitig mit der primären Fällung oder erst danach eintreten. Das einfachste Beispiel ist die Bildung von basischen Sulfaten bei der Fällung von überschüssigem Metallsulfat durch Alkalihydroxyd. Nur in seltenen Fällen, z. B. bei der Fällung von AgCl, oder CaC_2O_4, sind solche sekundären Fällungen ausgeschlossen. Besonders reich sind die Möglichkeiten bei der Fällung von $BaSO_4$. Selbst durch die Geschwindigkeit des Mischens werden sie beeinflußt. [Seit den Arbeiten von v. Weimarn könnte man eine größere Monographie allein über die Eigenschaften des $BaSO_4$ zusammenstellen.] Zum Schluß heißt es allerdings, daß die Unterscheidung zwischen sekundärer Fällung und Adsorption doch oft große Schwierigkeiten bereiten kann. „Selbstverständlich sind dabei Übergänge zwischen Adsorption als physikalischem Vorgang und Verunreinigung durch sekundäre chemische Prozesse nicht ausgeschlossen, wodurch das Gesamtbild noch mehr verwickelt erscheint."

R. E. Lg.

van Itterbeek, A., und W. van Dingenen-Leuven, **Die Beziehung der Methanbildung zur aktivierten Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Nickel und Kupfer.** (Physica **8**, 810, 1941.)

Nachweis von „stöchiometrischen Adsorptionspunkten", d. h. einigen Temperaturgebieten, in welchen z. B. das Verhältnis des aktiv adsorbierten H_2 zu dem des CO = 3:1 ist und in denen deshalb die Bindungen für die Methansynthese am günstigsten sind.

R. E. Lg.

Boutaric, A., und L. Bernard, **Magnetischer Dichroismus wässeriger Suspensionen, die durch Salze mit einem mehrwertigen Anion stabilisiert sind.** (Rev. sci. **79**, 252, 1941.)

Durch Zugabe der K-Salze von mehrbasischen organischen Säuren können auch größere Teilchen von Eisenoxyden, Eisenkarbonat oder Vanadiumoxyd in Suspension gehalten werden. Dadurch steigt der magnetische Dichroismus an. Entfernt man durch starkes Zentrifugieren die gröberen Teilchen, so nimmt der auf die Konzentration bezogene Dichroismus zu, weil die verbliebenen kleineren Teilchen leichter beweglich sind. R. E. Lg.

Rammler, E., und J. Gall-Dresden, **Über die Änderung des hygroskopischen Vermögens der Braunkohle im Temperaturbereich zwischen Trocknung und Schwelung.** (Braunkohle **40**, 109, 1941.)

Die Feststellung der Temperaturabhängigkeit des hygroskopischen Verhaltens und des Dampfdruckisothermenverlaufs im Gebiet über Trocknen und Schwelen der Braunkohle gibt Auskunft über die Strukturänderungen, die wichtig sind für die Erlangung von möglichst stückigem Schwelkoks und für die Frage nach der Veränderung der Brikettierfähigkeit mit der thermischen Behandlung.

Schwelkoks läßt sich nur dann ohne Zusätze brikettieren, wenn infolge niederer Schweltemperatur noch etwas Restteer übrigblieb.

Das hygroskopische Wasserbindungsvermögen der Braunkohle erfährt die erste und verhältnismäßig stärkste Beeinflussung bei der vollständigen Trocknung. Mit steigender Erhitzung nimmt es stetig weiter ab, ohne daß weiterhin markante Umschlagpunkte bis zur Schwelung auftreten. Der Strukturübergang ist also in diesem Gebiet ein stetiger. R. E. Lg.

Wentzel, G. Zürich, **Elementarpartikeln. Tatsachen und Probleme.** (Scientia **70**, 57, 1941.)

Zurückführung der Elektronen und Tritonen auf Verdichtungsstellen des elektromagnetischen Feldes ist unmöglich. Neben diesem sind noch andere als gleichwertig als zusammenhaltende Kräfte im Atom anzusehen.

Die Beständigkeit kann nicht mehr zu den kennzeichnenden Eigenschaften der Elementarteilchen gerechnet werden, da das Elektron zusammen mit einem Positron zu Lichtquanten zerstrahlen kann (und umgekehrt). Alle Partikelarten weisen solche Umwandlungsmöglichkeiten auf. Ein Neutron darf nicht als zusammengesetzt aufgefaßt werden, wenn es auch aus Protron und Elektron (plus Neutrino) entsteht. Es tauchen Fragen auf nach der geometrischen Struktur der Teilchen. Sie müssen unterdrückt werden, weil man sie andererseits als ausdehnungslos annehmen muß. Gewisse Zahlenverhältnisse haben sich ergeben, die für eine Einheitstheorie einmal von großer Bedeutung werden müssen, deren Sinn aber vorläufig noch vollkommen unverständlich ist. R. E. Lg.

Weiser, H. B., W. O. Milligan und J. B. Bates, **Die isotherme Entwässerung von Schwermetalleisenzyaniden.** (J. physic. Chem. **45**, 701, 1941.)

Auch das hier untersuchte Gel des Kupferferrozyanids zeigt eine kontinuierliche Entwässerung. Es bildet danach keine definierten Hydrate. Es kann dieses Bedeutung haben für seine Eignung zu Osmometermembranen. R. E. Lg.

Lifschitz, J., und W. Proentjes-Groningen, **Über Darstellung, Eigenschaften und Konfiguration isomerer Kobaltitriasparginate. — Gelatinierende Kobaltikomplexe.** (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 225, 1941.)

Von einer der drei Komplexreihen neigten die Na- und Ag-Salze des (α[Co-l-asp. 3])X''' stark zur Gallertbildung. Wahrscheinlich enthalten die gelatinierenden Lösungen Teilchen verschiedener Größe. Im Gegensatz zu Gelatine und Agar sind sie optisch leer. Mizellstruktur ist nicht anzunehmen. Das Drehungsvermögen verändert sich beim Gelatinieren nicht merklich, während dieses bei Gelatine auffallend ist. Eine Deutung durch Molekülketten wird versucht. R. E. Lg.

Waldschmidt-Leitz-Prag, **Enzymatische Analyse der Eiweißstruktur.** (Chemie **55**, 62, 1942.)

Clupean, ein Clupeinabkömmling, wurde durch Trypsin abgebaut. Durch chromatographische Adsorption an die Bleicherde Filtrol-Neutrol ließen sich daraus 4 Fraktionen mit verschiedenem Amino-N erhalten. Die Aufteilung der Peptide erfolgt nach dem Arginingehalt, d. h. für die Adsorbierbarkeit ist die Häufung basischer Reste bestimmend.

Diese Adsorptionsanalyse wird auch angewandt auf Kunstfasern aus Kasein, die kalt oder heiß mit Formaldehyd gehärtet worden sind. Nach der Heißbehandlung widersteht die Faser dem Angriff von Trypsin—Erepsin. Die Adsorption an die Bleicherde legt die Vorstellung nahe, daß im Kaltverfahren der Aldehyd die Vernetzung der Ketten ausschließlich durch Reaktionen mit dem Wasserstoff von Peptidbindungen herbeiführt, wobei nur jede zweite Peptidbindung anspricht. Dagegen scheinen bei der Heißhärtung auch die Diaminosäuren an der Reaktion beteiligt zu sein. Während diese Vernetzung dem Angriff von Trypsin widersteht, ist das gegenüber dem Papain nicht der Fall. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Reitmeister W., **Einiges über die physikalische Prüfung des verdichteten Formsandes unter Berücksichtigung der spezifischen Verdichtbarkeit.** (Gießerei **1939**, 577.)

Das spezifische Gewicht des verdichteten Sandblocks wird hier als „spezifisches Formgewicht" bezeichnet im Gegensatz zum „spezifischen Schüttgewicht" für das spezifische Gewicht des geschütteten Sandes.

Die Gasdurchlässigkeit ist eine Funktion des freien spezifischen Porenvolumens, d. h. des Porenvolumens in der verdichteten Volumeinheit.

Gasdurchlässigkeit und Standfestigkeit sind bei gleichen Sanden Funktionen des Raumgewichts. R. E. Lg.

Bielenberg, W., und H. Goldhahn-Freiberg i. Sa., **Zur chromatographischen Bestimmung von Oxybenzolen. I.** (Brennstoff-Chemie **21**, 236 1940.)

Zechmeister hat in seiner Monographie (1938) die Möglichkeit der Trennung nach Anfärbung mit $FeCl_3$ angegeben. Die Zonenbildung im Al_2O_3 wird zwar zugegeben, aber auf Absätze von $Fe(OH)_3$ zurückgeführt. Bei dem großen Interesse der Kohle-

veredlungsindustrie wurden deshalb andere Vorbehandlungen der Oxybenzole versucht. Nach der Überführung in Azofarbstoffe gelang die chromatographische Trennung einiger Oxybenzole erst dann, wenn sie in Isoamylalkohol gelöst wurden. Aber einzelne, wie Brenzkatechin, lassen sich schwerer kuppeln, so daß auch dieses Verfahren noch nicht brauchbar ist. R. E. Lg.

Stackelberg, M. v., und R. Rottenbach-Bonn, **Dichte und Struktur des Zirkons, III, IV.** (Z. Kristallogr. Abt. A **102**, 173, 207, 1940.)

Zirkone zeigen zuweilen eine trübe Parallelstreifung. Die Dichte ist hier wesentlich geringer, der Aufbau also lockerer. Im Anschluß an O. Mügge (1922) und O. Weigel (1938) wird angenommen, daß sich an jenen Stellen beim Wachstum der Kristalle radioaktive Stoffe anreicherten. Im Laufe sehr langer Zeit bewirkte das eine Störung des Zirkongitters. Als Stütze hierfür wird das Zerspringen eines dünnen Zirkonschliffs angeführt, der einige Monate einer stärkeren radioaktiven Beeinflussung ausgesetzt worden war. R. E. Lg.

Zechmeister, L., und G. Töth, **Chromatographie der in der Chitinreihe wirksamen Enzyme des Emulsins. — Über die chromatographische Trennbarkeit einiger β-Glukosidasen.** (Enzymologia **7**, 165, 1939; **9**, 155, 1940.)

Es ist hier von geringerem Interesse, daß es mit der Tswett'schen Säule (Bauxit oder Tonerde) gelang, einige neue Fermente zu isolieren und den Verdacht auszuschalten, daß es sich um eine adsorptive Ausschaltung von zufällig anwesenden spezifischen Aktivatoren oder Inhibitatoren handele. Von allgemeinerer Bedeutung ist die Tatsache, daß die Trennung von Fermenten gelang, die auf verschiedene Stufen, z. B. des Chitin-Abbaus, eingestellt sind.

Es ergibt sich außerdem, daß in der Natur Existenz und Zusammenarbeit entsprechender Polysaccharase-Oligosaccharase-Paare recht häufig zu sein scheint. Bei der Absteckung der Spezifitätsgrenzen spielt auch die Kettenlänge des Substrates mit. R. E. Lg.

Schwalm, H.-Offenbach, **Eine neue Methode zur Viskosimetrie im Blut, Plasma und anderen Körperflüssigkeiten.** (Med. Welt **74**, 380, 1940.)

Bestimmung der absoluten Viskosität mit dem Höppler-Viskosimeter. Vollblut muß einen gerinnungshemmenden Zusatz erhalten, der nicht ohne Einfluß auf die Viskosität ist. Es wurde gefunden: 2,4 bis 3,6 Centipoise für Normalblut, 1,3 für Plasma, 1,1 für Serum. R. E. Lg.

Niesen, H.-Berlin, T. H., **Ein einfaches Ritzgerät zur Bestimmung der Härte von Anstrichen.** (Farben-Ztg. **45**, 804, 1940.)

Zeitweise hat man mit Bleistiften verschiedener Härtegrade geprüft. Wie bei allen anderen Verfahren kommt es hier nicht allein auf die Druckstärke an, sondern auch sehr auf den Neigungswinkel. Bei Ritzversuchen ist auch die Geschwindigkeit von Bedeutung.

Versuche, besonders mit eingebrannten Lackschichten, wurden mit dem neuen Kratzprüfer von E. Rossmann (Angew. Chem. **50**, 854, 1937) angestellt, wobei die Versuchsbedingungen in den angedeuteten Richtungen abgeändert wurden. Es erwies sich als vorteilhaft, der Nadel einen kleinen Winkel, z. B. 30°, zu geben. Die Ritzgeschwindigkeit sollte klein sein, z. B. 0,5 cm/sec. Bei sehr langen Einbrennungszeiten, also besonders harten Schichten, ist die Geschwindigkeit von geringerem Einfluß. — Als Nebenergebnis ergab es sich, daß man das Durchritzen der Schicht genau so gut mit der Leitfähigkeit (Aufleuchten einer Lampe) bestimmen kann wie mit dem umständlicheren Kupferchlorid-Verfahren. R. E. Lg.

Ehrenberg, W., **Wege zur objektiven Anstrichprüfung.** (Farben-Ztg. **45**, 749, 1940.)

Haftfähigkeit ist oft als Haftfestigkeit aufgefaßt worden. Von Haftfähigkeit sollte man sprechen, wenn die Verletzung auf den Ort des Angriffs beschränkt bleibt. Aus der Weite des Abreißens der Lackschicht kann man also hierfür keine Schlüsse ziehen.

Von den Festigkeitseigenschaften der Anstriche ist ihre Ritzhärte von besonderer Wichtigkeit. Denn deren Überwindung durch den ritzenden Gegenstand ist die Voraussetzung, daß es zu der Verletzung kommt. Die Ritzhärte läßt sich ebenso wie die Druckhärte in kg/qmm ausdrücken, und zwar als Last pro Gleitfläche, während sich die Druckhärte als Last pro Ruhefläche definieren läßt. Die Gleitfläche ist als der in die Gleitrichtung neigende Anteil der entsprechenden Ruhefläche durch die jeweiligen geometrischen Verhältnisse bestimmt. R. E. Lg.

Petersen, W.-Clausthal, **Die Anwendungsmöglichkeiten der Schwimmaufbereitung für die Veredelung von Steinen und Erden.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 407, 415, 431, 442, 1941.)

Die Gesamtmenge der im Jahre flotierten Erzmenge wird auf 110 Millionen Tonnen geschätzt. Mit dieser Veredelung von Steinen und Erden steht man aber noch ganz am Anfang. Die Zusammenfassung zeigt, wieviel hier aber schon vorgearbeitet ist. Als Sammler müssen verhältnismäßig sehr aktive Stoffe benutzt werden. Bei den Fettsäuren steigt die Wirksamkeit stark mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette. So werden für ein 95proz. Aufbringen von Kalkspat 7,2 kg Heptylsäure pro Tonne verbraucht, dagegen nur 0,45 kg Undezylsäure. Es ist verständlich, daß man sich — ebenso wie in der Waschmittelindustrie — durch Verwendung von sulfonierten und anderen Produkten gegen die Schädigungen durch hartes Wasser zu schützen sucht. Auch auf dem Gebiet des Spezifischmachens für bestimmte Mineralien ist bereits viel vorgearbeitet worden. R. E. Lg.

Bauermeister, G., **Die Bestimmung der Stabilitätsgrenze von Natriumaluminatlösungen zwischen 74° und 94°.** (Aluminium **1941**, Nr. 4.)

Zum Studium der Vorgänge beim Bayer-Aufschluß kam es darauf an, die durch Abkühlung übersättigte Aluminatlösung zur Ausscheidung zu bringen. Eine dazu geeignete Impftonerde wurde hergestellt durch mehrtägiges Verrühren von 26grädiger, auf 30° C abgekühlter Natriumaluminatlösung, die einen Zusatz von kohlensäuregefälltem, feinkristallinem Tonerdehydrat erhalten hatte. Seiner Kristallstruktur nach ist diese Impftonerde als Hydrargillit anzusehen. R. E. Lg.

Erlenmeyer, H.-Basel, **Zur Kenntnis der chromatographischen Methode in der anorganischen**

Chemie. I, II, III. (Helvet. Chim. Acta **22**, 1369, 1939; **24**, 878, 1213, 1941.)

Die Brauchbarkeit von Adsorptionssäulen mit 8-Oxychinolin-Kieselsäure zur Erfassung jener Kationen, welche schwer lösliche gefärbte Oxychinolate geben, regte zum Suchen nach anderen organischen Reagenzien an. Als besonders günstig erwies sich Violursäure, die sowohl rein wie in Mischung mit SiO_2, $BaSO_4$ oder Stärke brauchbar ist. Es ist günstig, wenn die Kationen an eine schwache Säure, z. B. Essigsäure, gebunden sind. Beim Aufbringen einer Mischung erhält man nach dem Waschen des Chromatogramms die Zonen: $K^{\cdot}$ violett, $Ca^{\cdot\cdot}$ rot, $Mg^{\cdot\cdot}$ ziegelrot, $Na^{\cdot}$ rotviolett.

Es wurde versucht, den Abstand des $K^{\cdot}$- und des $Na^{\cdot}$-Streifens nach einer gewissen Waschzeit zu einer quantitativen Analyse eines Gemisches von $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$, wie es z. B. in Gewebesäften vorliegt, zu benutzen. Zusammengesetzte Adsorptionsröhren erwiesen sich hierzu als geeignet. Der obere Teil der Säule bestand aus einem Gemisch von 5-Oxo-4-oximino-3-phenyl-isoxazolin mit Stärke im oberen und Violursäure und Stärke im unteren Teil des Röhrchens. R. E. Lg.

Vlček, A. K., und V. Mansfeld, **Weitere Entwicklung der Analyse enzymatischer Gerbbeizen.** (Collegium **1942**, Nr. 862, 41.)

Bestimmung der Viskositätsabnahme in einer Gelatinelösung, welche der Einwirkung des Enzyms ausgesetzt war. Bei dem Verfahren von G. R. Koch (1939) war ein kontinuierliches Arbeiten möglich, weil das Viskosimeter wie eine Sanduhr eingerichtet war. G. Gattaneo (1940) erzielte genauere Zahlen durch Verwendung des Höppler'schen Viskosimeters. Hier werden beide Verfahren vereinigt. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Solle, G., **Die Entstehung der Kieselgallen.** (Senckenbergiana **19**, 385, 1937.)

Einkieselungen von tonigen oder sandig-tonigen Sedimenten, z. B. in einigen Schichten des rheinischen Paläozoikums. Annahme, daß diese innerhalb der obersten Schichten des Meeresbodens erfolgten. Die SiO_2 wurde wohl von Flüssen herbeigeführt. Es wird sich eher um echtgelöstes Alkalisilikat gehandelt haben als um eine kolloide Lösung. Sol zersetzende Weichtiere lieferten Säuren, welche die SiO_2 ausfällten. Durch den im Schlick reichlich sich bildenden H_2S konnte jener Pyrit gefällt werden, der zuweilen in den Kieselgallen anzutreffen ist. R. E. Lg.

Stille, H.-Berlin, **Wandlungen im Magmatismus unserer Erde.** (Naturwiss. **28**, 321, 1940.)

Unter Magma hat man nicht nur den flüssigen Zustand im normalen Sinne, d. h. „reell-flüssig", zu verstehen, sondern auch den festen, oder besser gesagt „potentiell flüssigen", in dem sich die magmatischen Tiefenmassen unter dem Druck befinden, der aber dem reell-flüssigen Platz macht, sobald sich die Belastung entsprechend vermindert.

Von den Hauptmagmen ist Sial (vorwiegend Si Al) 10 Proz. leichter und sauerer (Granit, Gneis) als das basischere Sima (vorwiegend SiMg). Es wäre falsch, aus dem jetzigen Verhalten von geschmolzenem Granit Schlüsse zu ziehen auf die Viskosität des ehemaligen Magmas. Durch den Gehalt an (flüchtigen) Mineralisatoren war letztere sehr viel geringer. — Das Austreten von Sial hat immer mehr nachgelassen, weil es sich durch Abkühlung der Erdoberfläche ständig mehr verfestigt. R. E. Lg.

v. Boguslawski, E.-Breslau, **Untersuchungen über den Einfluß des Feinerdegehaltes, der Pflanzenbestanddichte und der Pflanzenart auf die Aufnahme und Verwertung des Bodenwassers.** (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **24**, 265, 1941.)

Bei diesen Gefäßversuchen wurde ein feinerdereicher Boden durch Zusatz verschiedener Mengen von Hohenbockaer Quarzsand grobkörniger gemacht. Bei ungenügender Wasserversorgung brachte ein hoher Feinerdegehalt bei Sommerweizen starke Ertragrückgänge. Hohe Wassergaben brachten dagegen bei 20 Proz. Feinerde ein Ertragsmaximum. — Bei Lein wirkt sich die Erhöhung des Feinerdegehaltes stärker aus als bei Sommerweizen. R. E. Lg.

Obenauer, K., **Die Ausblühung als kapillarräumlich bedingte Form kristalliner Aggregate.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **22**, 312, 1941.)

Das Auftreten von Ausblühungen auf Ziegelmauerwerk wird an Hand der Salze $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (rhombisch) und K_2SO_4 untersucht, und zwar einmal an verschieden groben Glasfilterplatten und dann an gewöhnlichen Ziegelsteinen. Es ist bei den hier auftretenden Verdunstungsvorgängen zu unterscheiden zwischen Poren solcher Größe, daß im Inneren die Lösung zirkuliert, und der Gesteinsoberfläche, auf der sich eine dünne Flüssigkeitshaut bilden kann, wenn sich hier die einzelnen Tropfen zu einer zusammenhängenden Haut vereinigen. Je nach den Löslichkeitsverhältnissen ergeben sich morphologisch ganz verschiedene Bilder bei den 3 untersuchten Salzen. Ihr Verhalten wechselt von Fall zu Fall insbesondere an den verschiedenen Glasfiltern. Mikrophotogramme weisen dies im einzelnen nach. Natürlich ist die angewandte Flüssigkeitsmenge im Verhältnis zum Volumen der porösen Masse von besonderer Bedeutung. Bei dem Na-Salz zeigen sich unter Umständen Strukturen, in denen verschiedene Hydratstufen nebeneinander auftreten. Aus der Ausblühungsstruktur kann auf die Art der Salze geschlossen werden. Pr.

Trey, F.-Leoben, **Spiralen im Eis.** (Forsch. Fortschr. **18**, 79, 1942.)

Die in der Eisdecke der Seen zuweilen beobachteten aufsteigenden lufthaltigen Spiralen werden hier zu deuten versucht als Abgase von Pflanzen, an deren vorspringenden Stellen (vgl. R. Fricke, Kolloid-Z. **68**, 167, 1934) sich Luftbläschen angesetzt hatten.

Schmid, A., **Die Frostschiebung im Boden und der neuzeitliche Straßenbau.** (Bauingenieur **23**, 1, 1942.)

Dabei soll der Übergang in den Gaszustand der Luft, die von den Bodenkolloiden absorbiert war, beim Übergang in das Eis eine wesentliche Rolle spielen. Sie soll Raum schaffen für das Eis, das wegen seines geringen spezifischen Gewichts mehr Platz braucht. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Kabat, E. A., **Das Molekulargewicht von Antikörpern.** (J. exper. Med. **69**, 103, 1939.)

Im gereinigten Zustand entspricht das Molekulargewicht (bestimmt mit der Ultrazentrifuge) des im Menschen, Affen und Kaninchen entstandenen Antikörpers etwa dem des normalen γ-Serumglobulins. Beim Rind, Pferd und Schwein ist es aber mit 990000 weit höher. R. E. Lg.

Heidt, K.-Gießen, **Zytomorphologie und Zytogenese bei Mougeotia normaler und abnormaler Konstitution.** (Arch. exp. Zellforschg. **23**, 367, 1939.)

Vergleich des Verhaltens der normalen Alge mit solchen, bei welchen durch Zentrifugieren während der Zellteilung der Gehalt an Kern und Plastiden verändert worden war. Sind Kern und Plastiden angereichert, so steigt der osmotische Wert. Bei kernlosen Zellen sinkt der osmotische Wert mit dem Alter der Zelle. R. E. Lg.

Beck, G.-Bern, **Über die Permeabilität der Haut für gasförmiges Kohlendioxyd und für gelösten Sauerstoff.** (Verh. Ver. Schweizer Physiologen **1939**, Nr. 2.)

Von 30 ccm gasförmigem CO_2 gehen in der Stunde 10 bis 12 ccm durch die Kaninchenhaut. Auf den Menschen übertragen würde das bedeuten, daß er in der Stunde 5 bis 6 Liter durch die ganze Haut aufnehmen würde.

Aus Wasser, das mit O_2 gesättigt ist, wird in der Stunde soviel O_2 aufgenommen, wie 10 Proz. der Lungenatmung entspricht. R. E. Lg.

Shinke, N., **Experimentelle Studien über Zellkerne.** (Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Ser. B **15**, 1, 1939.)

In der 126 Seiten großen Abhandlung wird gezeigt, daß viele Angaben des Schrifttums über Homogenität und Nichthomogenität der Kerne auf den Wassergehalt der Kernsubstanzen, also auf die Unterschiede im Brechungsindex, zurückzuführen sind. Denn es gelingt sehr oft, durch Behandlung mit hypo- oder hypertonischen Lösungen, in homogenen Kernen eine Struktur erscheinen oder sie in unhomogenen Kernen verschwinden zu lassen. In anderen Fällen kann das Erhitzen auf 60° C als Kennzeichnung herangezogen werden.

Doppelkernigkeit und andere Störungen, die durch hypertonische Saccharoselösungen herbeigeführt werden, sollen durch eine Entwässerung des Spindelanteils herbeigeführt sein. — Die Chromosomenverdoppelung soll ebenfalls eine Entwässerungserscheinung sein. R. E. Lg.

Vincke, E.-Hamburg, **Untersuchungen über Blutersatzflüssigkeiten. I, II.** (Z. ges. exp. Med. **106**, 1 u. 23, 1939.)

Die erste physikochemische und physiologische vergleichende Untersuchung der vielen verschiedenen Blutersatzflüssigkeiten, welche angegeben worden sind. Das Referat beschränkt sich auf solche mit einem Zusatz von Kolloiden.

Die gummihaltigen Lösungen von Kestner und Bayliss reagieren durch diesen Gehalt sauer. Die 7 Proz. Gummiarabikum (oder 6 Proz. Gelatine) bei Bayliss werden zu hoch eingeschätzt, da die Isoviskosität schon mit 3 Proz. bei Kestner erreicht ist. Wahrscheinlich ist es die saure Reaktion, welche bedingte, daß der isolierte Dünndarm der Katze dadurch gelähmt wurde. Brachte man die Kestner-Lösung auf das physiologische p_H, so wurden die Verhältnisse fast ebenso günstig wie in Tyrodelösung. — Die Rheokinetik wird durch die gummihaltigen Lösungen gefördert. R. E. Lg.

v. Muralt, A.-Bern, **Gibt es Aktionssubstanzen?** (Naturwiss. **27**, 265, 1939.)

Außerordentlich rasch gefrorene Nerventeile verhalten sich chemisch verschieden, je nachdem sie gereizt oder nicht gereizt waren. Eine der Aktionssubstanzen, die an der gereizten Stelle entstehen, scheint dem Azetylcholin ähnlich zu sein, das schon als chemischer Vermittler der Nervenerregung (diesmal nach außen hin) bekannt ist. Auch die Cholinesterase spielt in dieser Theorie eine Rolle. Sie scheint im Ruhezustand als „Schutzwall" die Diffusion des chemischen Vermittlers nach außen zu verhindern. — Gereizte Nerven scheinen auch Vitamin B_1 abzugeben. R. E. Lg.

Kaether, H., und P. Slany-Berlin, **Untersuchungen über die Permeabilität der Kapillaren bei Rheumatikern und therapeutische Versuche.** (Z. klin. Med. **137**, 702, 1940.)

Feststellung einer höheren Permeabilität. Versuche, diese mit einem Gemisch von Glykosiden der Flavongruppe („Zitrin") zu erhöhen. R. E. Lg.

Bennhold, H.-Hamburg, **Die Bedeutung des Plasmas für die Gesamtfunktion des Blutes.** (Med. Welt **14**, 11, 1940.)

Weitere Stützen für die Vehikelfunktion: Gegen die Auffassung der 7 bis 9 Proz. Eiweiß im Plasma als Schlackenprodukte (Herzfeld und Klinger) spricht auch die Tatsache, daß ein Hund stirbt, wenn man sein Plasmaeiweiß durch Plasmaphorese (Aderlässe mit Rückinjektion der in Ringer-Lösung verteilten Erythrozyten) unter 3 Proz. bringt.

Am Wassertransport (Starling, Schade) sind hauptsächlich die Albumine beteiligt, die Globuline kaum. Die Pufferwirkung der Eiweiße wird nur niedrig eingeschätzt.

Geringe Bindung mit leichter Lockerung zeigt Harnsäure. Traubenzucker und Harnstoff zeigen im Kataphoreseversuch überhaupt keine Bindung. Cholesterin haftet in der Hauptsache an den Globulinen. Das gleiche gilt für Thorotrast.

Über das Abhängen sind noch viele Untersuchungen notwendig. Nach N. v. Jarčsó erfolgt es vielleicht teilweise intrazellulär, indem das Protein teilweise in die Zelle eindringt. Nach Stenhagen löst Thymonukleinsäure die Farbstoffe von den Serumeiweißen ab. — „Man hat der Zellmembran die raffinierteste physikalische Struktur und die kompliziertesten Eigenschaften zusprechen wollen, um die auslesende Aufnahmefähigkeit der Zelle zu erklären. Die Vehikelapparatur der Serumeiweißkörper mit ihrem Sortiereffekt schon im strömenden Blute könnte da zu einer gewissen Entlastung der überbürdeten Zellmembran führen." R. E. Lg.

Küster, E., und C. Dittmar-Frankfurt a. M., **Experimentelle Untersuchungen über therapeutische Beeinflussung von Impf- und Spontantumoren durch Behandlung der Versuchstiere mit unipolar negativ hochionisierter Luft.** (Z. Krebsforschg **50**, 157, 1940.)

Vielversprechende therapeutische und prophylaktische Erfolge mit dieser ionisierten Luft, die teilweise durch Zerstäubung von Wasser aus einer hochaufgeladenen Leitung erzeugt wurde. R. E. Lg.

Kamei, T., **Über den Mechanismus der Wirkung von Glukose als Diuretikum.** (Okayama-Igakkai-Zasshi **52**, 1440, 1940.)

Die im Tierversuch durch intravenöse Gaben von 25proz. Glukoselösung bedingte Diurese ist begleitet von einer starken Vermehrung des Sauerstoffverbrauchs der Niere. R. E. Lg.

Neda, Sh.-Kyoto, **Untersuchungen über elektrische Grenzflächenstörungen, XVII.** (J. electrochem. Assoc. Japan **8**, Nr. 7, 1940.)

Mit Radiowellen wurde die Stärke der Wasserbindung in einigen Sorten von Weizen, Roggen und Gerste untersucht. Diese Bindung erwies sich um so stärker, aus je kälterem Klima das Getreide stammte. [Als Gegenstück sei an den Befund erinnert, daß das Protein der Eier einer japanischen Schildkrötenart erst bei ungewöhnlich hoher Temperatur koaguliert. Diese Anpassungen an Kälte, Hitze usw. sind also in vielen Fällen kolloidchemisch begründet. Ref.] R. E. Lg.

Kolb, J.-Innsbruck, **Messung der Raumladung in Arbeitsstätten.** (S.-B. Akad. Wiss. Wien Math.-nat. Kl. IIb **149**, 437, 1940.)

Auch feste Teilchen können bei starker Bewegung in der Luft durch Absplitterung Anlaß zu Raumladungen geben, ähnlich wie bei der Wasserfallelektrizität. Auch eigentliche Reibungselektrizität kann dazu führen.

Die Messungen nach dem Filterverfahren von Obolensky ergaben oft im gleichen Betrieb große Schwankungen, die durch scheinbar Nebensächliches veranlaßt wurden. Besonders hohe positive Aufladungen zeigten sich im Abbauraum eines Braunkohlenbergwerks, in einer Schwerspatmühle. Negative Höchstwerte wurden in der Weberei eines Textilbetriebes und in der Kopperei einer Mühle gefunden.

In einer photographischen Abteilung nahm die Raumladung beim Einschalten großer Bogenlampen erheblich zu. Der Staubgehalt der Luft stieg dadurch in wenigen Minuten auf mehr als das Tausendfache.

In den Räumen, in denen zum Putzen der Maschinen oder als Farbbindemittel Toluol, Benzol oder Xylol benutzt wird, ist stets höhere positive Raumladung vorhanden, weil diese Kohlenwasserstoffe so hohe DEK. besitzen.

Die Höchstwerte der Raumladungen sind etwa ein Zehntel von denen, welche bei der Luftionentherapie verwendet wurden. Aber das lange Verweilen der Arbeiter in jenen Räumen kann doch vielleicht Wirkungen auf die Menschen haben, d. h. Depression durch positive, Erfrischung durch negative Raumladung. R. E. Lg.

Säker, G.-Hamburg, **Aneurin im Liquor.** (Klin. Wschr. **19**, 99, 1940.)

Bei der Prüfung mit dem Phykomyzestest läßt sich doch Vitamin B_1 im Liquor nachweisen. Nach intravenöser Gabe kann auch ein teilweiser Übertritt in den Liquor stattfinden. Nach intralumbaler Injektion diffundiert nur wenig in den oberen Rückenmarkkanal. Die Hauptmasse wird sehr schnell ins Blut resorbiert. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Die Ursachen der anisotropen Schwindung des Holzes.** (Holz als Roh- u. Werkstoff **3**, 349, 1940.)

Die Erscheinung der ungleichen Schwindmaße darf nicht aus der leptonischen Schraubelung der sekundären Zellwände erklärt werden, sondern hat ihren Sitz in der dünnen Mittelschicht (aus Mittellamelle und Primärwand) zwischen den Sekundärwänden. —r.

Steinke, L., **Untersuchungen über den induzierten Phototropismus bei Keimwurzeln von Helianthus annuus.** (Planta **30**, 757, 1940.)

Aus den vielen Versuchsergebnissen sei nur herausgegriffen, daß nach Vorbehandlung der Wurzeln mit Pufferlösungen wechselnder C_H der (normale) negative ebenso wie der (induzierte) positive Phototropismus bei p_H 5 und 7 Minima, bei p_H 6 ein Maximum aufweisen, d. h. nur ein der negativen und der positiven Reaktion gemeinsamer Teil des Reaktionsablaufes kann durch die C_H beeinflußt werden. —r.

Wienke, L.-Gießen, **Einfluß des Elektrolytgehaltes des Bodenwassers auf die Transpirationsgeschwindigkeit von Reben.** (Planta **31**, 22, 1940.)

Der Verdunstungsstrom wird durch 0,5 Proz. KCl, 0,65 Proz. Kaliumphthalat, 0,025 Proz. Borsäure und 0,025 Proz. $ZnSO_4$ im Vergleich mit wasserbegossenen Reben beschleunigt. [Der Mechanismus dürfte recht verwickelt sein und vom Wasserbindungsvermögen des Bodens, Quellung und Permeabilität des Plasmas, von Tätigkeit der Spaltöffnungen und der Wurzeln abhängen.] —t.

Paech, K.-Leipzig, **Beitrag zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in lebenden pflanzlichen Geweben.** (Planta **31**, 265, 1940.)

Das lebende Gewebe weist neben dem Ohm'schen Widerstande eine kapazitative Komponente auf, das Produkt beider bewegt sich während des Lebens in bestimmter Höhe. Der Widerstand ist frequenzabhängig, und der Unterschied der Widerstände eines Objektes bei verschiedenen Frequenzen ist ein Maß für die Polarisierbarkeit der lebenden „Plasmahaut". Bis zu optimaler Dosis narkotisierender Mittel steigt der Widerstand an, bei höheren Konzentrationen findet sich nach anfänglichem Anstieg ein steiler irreversibler Abfall bis zu Werten wie bei abgetöteten Geweben. Bei Infiltrieren der Interzellularen tritt je nach besonderen Verhältnissen eine Senkung oder eine beträchtliche Zunahme des Widerstandes ein; durch den Eingriff wird der Ionendurchtritt am Plasma gehemmt. —r.

Paech, K.-Leipzig, **Veränderungen des Plasmas während des Alterns pflanzlicher Zellen. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Narkose von Pflanzen.** (Planta **31**, 295, 1940.)

Durch Leitfähigkeitsmessungen nach Einwirken von Narkotizis (siehe ebendort **31**, 265) wird an zahlreichen Objekten ein Nachlassen der Narkosewirkung mit wachsendem Alter gezeigt. Für alle untersuchten Gewebe läßt sich eine zahlenmäßige Altersskala aufstellen, durch welche gleichwertige Stadien ohne Rücksicht auf die Gesamtlebensdauer durch gleiche prozentuale Widerstandszunahme gekennzeichnet sind; die hierbei erfaßte plasmatische Veränderung bezeichnet jedenfalls einen schon in frühesten Lebensstadien beginnenden Vorgang. Das vorgeschlagene Schema der lebenden „Plasmahaut" nimmt neben hydrophilen Eiweißmizellen auch von einem Lipoidfilm umhüllte an; daraus folgt für einen Teil der Plasmakolloide ihr Hydratisierungsvermögen und dessen Abnahme mit dem Altern [wie solche analog auch für die tierische Zelle angenommen worden ist]. —r.

Schmidt, H., K. Diwald und O. Stocker-Darmstadt, **Plasmatische Untersuchungen an dürreempfindlichen und -resistenten Sorten landwirtschaftlicher Kulturpflanzen.** (Planta **31**, 559, 1940.)

Auf Bodenaustrocknung reagieren resistente Getreide stärker als empfindliche mit Erhöhung des osmotischen Wertes; bei Kultur in feuchtem Boden können die empfindlichen den höheren Wert haben. Dieser wird hier wahrscheinlich durch K-Mangel herabgesetzt, durch N-Mangel erhöht. Bei Zuckerrüben hat die empfindliche Sorte stets den höheren Wert und wird dieser durch K-Mangel nur in bewässerten Kulturen herabgesetzt, durch N-Mangel nur in Trockenkulturen erhöht (besonders bei empfindlichen Sorten). — Die Plasmaviskosität (als Halbwertszeit aus der Plasmolysezeit errechnet, mehrfach mit Plastidenverlagerung beim Zentrifugieren verglichen) steigt meist mit wachsender Dürreresistenz, stets mit abnehmendem Bodenwassergehalt, sowie meist mit N-Mangel (umgekehrt wirkt K-Mangel). — Die Permeabilität für Harnstoff und Glyzerin ist bei resistenten Hafersorten höher als bei empfindlichen. In der Trockenkultur sinkt die Harnstoff-, steigt die Glyzerinpermeabilität. K-Mangel erhöht die Wasserpermeabilität besonders der empfindlichen Hafersorte, während bei der resistenten je nach der Bewässerung verschiedene Wirkungen auftreten. — Auf die aus den Ergebnissen gezogenen Folgerungen über die Plasmastruktur und deren Abhängigkeit von Wasserbilanz und Ionenwirkungen sei nur hingewiesen. —r.

Gessner, F.-München, **Die Assimilation vital gefärbter Chloroplasten.** (Planta **32**, 1, 1941.)

Die Assimilationsleistung vital mit Rhodamin B gefärbter Chloroplasten nimmt viel weniger ab, wenn die Pflanzen statt ununterbrochener Belichtung abwechselnd $^1/_4$ Stunde dem Licht, $^1/_4$ Stunde dem Dunkel ausgesetzt werden. Die Herabsetzung der Assimilation der vitalgefärbten Objekte ist besonders stark in dem vorwiegend absorbierten grünen Licht, bleibt aber nach genügender Zeit selbst im Dunkeln nicht völlig aus (trotz nicht nachweisbarer Schädigung im Dunkeln, wie Auswaschungsversuche zeigen sollen). —r.

Wuhrmann-Meyer, K. und M., **Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Kutikular- und Wachsschichten von Blättern I.** (Planta **32**, 43, 1941.)

Langwelliges UV (3500 Å) wird von der Zellulose der Clivia- und Gasteria-Blätter nicht, von Wachs wenig, von eingelagertem Cutin stärker absorbiert (ähnlich gering die Absorption von Friedelinwachs im Flaschenkork und von Kristallen verschiedener Blattwachse, des Friedelin und der Wachsschuppen und -schmelzen des Carnaubawachses, im letzten Falle stärkere Absorption im Bereiche von 2750 Å). Hingewiesen sei auf die Extinktionskurven 1proz. Wachslösungen in Chloroform und auf die berechneten Mengen absorbierter Strahlen verschiedener Blätter. —r.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Die Optik der Stärkekörner.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **50**, 321, 1940.)

Messungsschwierigkeiten ergeben sich aus der abgeplatteten Form der Körner. Aus einer abgeleiteten Formel, welche eine teilweise kugelige Gestalt annimmt, errechnet sich die Anisotropie zu 15 bis $16 \cdot 10^{-3}$. Wegen der leichten Aufhebung der Anisotropie durch mechanische Kräfte wird das Vorkommen eines zarten Molekulargerüstes statt kristalliner Mizellarstränge angenommen. —r.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, und Elsa Häusermann, **Über die Auskleidung der Mesophyll-Interzellularen.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **51**, 430, 1941.)

Aus quantitativen Infiltrationsversuchen mit Flüssigkeiten verschiedener Lipophilie wird auf polaren Bau des die Interzellularen auskleidenden Stoffes geschlossen; wegen seiner Unlöslichkeit in wachslösenden und proteinangreifenden Mitteln handelt es sich bei diesem Stoff wahrscheinlich um Kutin. —r.

Merker, E.-Freiburg i. Br., **Der Einfluß des Salzgehaltes im Wohngebiet auf die Tierwelt des Süßwassers.** (Angew. Chem. **54**, 500, 1941.)

Beim Übergang vom Seewasser zu Süßwasser werden die Fische derartig osmotisch beansprucht, daß ihre Widerstandsfähigkeit gegen UV-Bestrahlung oder gegen Temperaturerhöhung nachläßt. R. E. Lg.

Müller, A.-Freiburg (Schweiz), **Abhandlungen zur Mechanik der Flüssigkeiten mit besonderer Berücksichtigung der Hämodynamik. Abh. II: Strömen in Röhren. Teil 1, 2, 3, 4.** (Arch. Kreislaufforschg **4**, 105, 1939; **8**, 245, 1941; **9**, 84 u. 325, 1941.)

Da das passende Organ damals noch nicht erschien, war die erste Abhandlung 1936 (in der Universitätsbuchhandlung Freiburg-Schweiz auf 162 Seiten) als Monographie erschienen. Sie behandelte die Newton'sche Strömung in Röhren. Wie bei Hagen (1839) wurden auch hier schon neben den homogenen auch heterogene Flüssigkeiten benutzt. Denn das Ziel war, weitere Erkenntnisse über das Fließen des Blutes zu erlangen. So kamen zur Verwendung Kautschuksuspensionen in Glyzerin, die schon für das bloße Auge inhomogen waren, dann das mikroskopisch inhomogene Blut in physiologischer Kochsalzlösung und schließlich wirkliche Kolloidlösungen.

Die neuen Arbeiten behandeln: 1. Die Reynold'sche oder turbulente Strömung. 2. Die Strömung von Suspensionen in Röhren. 3. Ähnlichkeitsbetrachtungen zu der Strömung heterogener Flüssigkeiten in zylindrischen Röhren. 4. Strömung von Kohlesuspensionen. — Das Verhalten von Ölemulsionen ist in Aussicht gestellt.

In einem Brief von Alois Müller wird der Vorteil betont, daß die disperse Phase bekannt ist und mikroskopisch erfaßt werden kann. Die Resultate werden zusammengefaßt: „Es hat sich ergeben, daß das Poiseuille'sche Gesetz für heterogene Systeme nirgends gilt. Auch wenn man Korrekturen vornimmt, also μ z. B. für sehr kleine Konzentrationen durch $\mu' = \mu(1 + kc)$ ersetzt, treten Abweichungen auf, indem das Druckgefälle nicht proportional der mittleren Geschwindigkeit $\bar{u}$ und umgekehrt proportional r^2 ist, wie es das Poiseuille'sche Gesetz verlangt. Mit Erhöhung der Geschwindigkeit strebt die Funktion einem gewissen Grenzwerte zu, aber für verschiedene Röhren einem anderen Werte. Das Poiseuille'sche Gesetz gilt offenbar streng nur für homogene Systeme mit Parabelprofilströmung. Der Grund für die Abweichung heterogener Systeme vom Poiseuille'schen Gesetze liegt darin, daß das Strömungsbild verändert wird. Diese Veränderung ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, vom Röhrenradius und von der Form und den Eigenschaften der zugesetzten Teilchen." R. E. Lg.

Chodat, F.-Genf, **Messung der Porenöffnung nach dem Verfahren des Schwimmenlassens auf Azeton.** (C. R. Séances Soc. Physigme Genève **57**, 247, 1941.)

Licht öffnet bekanntlich die Poren. Ein Wasserentzug durch Azeton kann zum Schließen führen. Bei geöffneten Poren dringt Azeton rasch ins Innere, verdrängt dort die Gase und bringt damit das Blatt zum Untersinken. Man kann den Auszug von Plasmasaft in das Azeton beobachten. Im Dunkeln gepflückte Blätter (von Linaria hepatica folia) schwimmen an der Oberfläche. Wasserzugabe zum Azeton vermindert seine porenschließende Wirkung. R. E. Lg.

Liebscher, W.-Wien, **Über den Leim als Eiweißquelle bei der Mast wachsender Schweine.** (Z. Tierernähr. Futtermittelk. **5**, 273, 1941.)

Viele frühere Untersuchungen werden als nicht einwandfrei verworfen. Selbst wenn nur 20 Proz. der in landwirtschaftlichen Betrieben üblichen Gaben an verdaulichem Rohprotein durch Leim ersetzt werden, so wird der Fleischansatz beeinträchtigt. Das zeigt sich stärker bei jungen als bei älteren Schweinen. In Mischung mit Erdnußkuchenprotein ist die Wirkung des Leims günstiger. Es scheinen darin Bestandteile vorhanden zu sein, welche den Leim wertvoller machen. R. E. Lg.

Leipert, Th., und L. Loucopoulos-Wien, **Aminosäureabbau und Eiweißkörper.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **267**, 256, 1941.)

Das rasche Verschwinden der peroral oder intravenös zugeführten Aminosäuren aus der Blutbahn hatte K. Dirr (ebenda 1939, 1940) zu deuten versucht durch eine rasche Synthese zu höheren Eiweißen in der Leber. Auf Grund von Selbstversuchen, besonders mit Thyrosin, wird hier diese Synthese bestritten. Auch die 1910 von E. Abderhalden vorgetragene Hypothese von der Synthese an der Darmwand hatte ja verlassen werden müssen. In den Kulturen in vitro werden die Zellen nicht von den Albuminen und Globulinen des Serums leben, sondern von deren Abbauprodukten. In den Pflanzen wird die Stärke erst zu Zucker abgebaut, usw. Die Aufnahme der Volleiweiße ist aus Permeabilitätsgründen ausgeschlossen. R. E. Lg.

Popoff, K. J., **Über die Assimilation von Landpflanzenblättern unter Wasser.** (Jb. wiss. Bot. **89**, 754, 1941.)

Die Erschwerung der Assimilation des untergetauchten Blattes rührt von der erschwerten CO_2-Versorgung infolge langsamer Diffusion in Wasser, Widerstand der Grenzflächen Wasser/Luft und gehemmter Diffusion durch die Spalten her. Im Vergleich zu normaler CO_2-Verwertung wird unter Wasser ein Anstieg festgestellt bei Erhöhung des CO_2-Gehaltes des Wassers, bei unbenetzbaren im Vergleich zu benetzbaren Blättern, bei Entfernung der Oberhaut der Blattunterseite und bei lebhafter Bewegung des Wassers. (Im einzelnen zeigen nicht nur Blätter verschiedener Pflanzen, sondern auch jene derselben Pflanze beträchtliche Unterschiede.) —r.

Hohenstatter, Erika, **Untersuchungen über den Einfluß des Äthylens auf die Lebensvorgänge in der Pflanze.** (Beih. Bot. Zbl. Abt. A **61**, 83, 1941.)

In Wassergehalt, osmotischem Wert und C_H zeigen die Zellen der begasten Pflanzen, bei denen Rinden- und Markzellen meist wachsen, späterhin aber Wachstumshemmungen auftreten, keinen Unterschied gegenüber der Kontrolle. Nach längerer Behandlung festgestellte Atmungshemmung ist mit den Wachstumsbefunden und denen des Zuckergehaltes vereinbar. —r.

Lwoff, A.-Paris, **Mit der Entwicklung in vitro ertragene H- und OH-Grenzkonzentrationen der Flagellate Polytomella caeca.** (Ann. Inst. Pasteur **66**, 407, 1941.)

Entgegen früheren Erfahrungen (Pringsheim, Lwoff, Provasoli) ist der ertragene Bereich sehr viel breiter: zwischen p_H 2,2 und 9,7 ist die Entwicklung normal, über p_H 1,7 (!) verlangsamt. Nur wenige Organismen (Thiobacillus-, Fusarium-, Penicillium-, Aspergillus-Arten) ertragen so hohe C_H. —r.

Fehér, D.-Sopron/Ungarn, **Der biologische Nachweis der durchdringenden kurzwelligen Strahlung einiger metallischer Elemente.** (Mitt. bot. Inst. Ungar. Univ. Sopron **4**, 1, 1941.)

Die γ-bestrahlten Pflanzen führen je nach der Intensität der Strahlung negative oder positive Richtungsbewegungen aus, die sich quantitativ auswerten lassen; der Umschlagspunkt der Krümmungsbewegung liegt bei verschiedenen Pflanzen in der gleichen Entfernung vom Strahlungsursprung. Außer U sind zur Auslösung der Krümmungen u. a. geeignet: Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb. Auch diese Elemente sollen eine äußerst harte γ-Strahlung emittieren. —r.

Abderhalden, R.-Halle, **Die Abhängigkeit der Peptidasenaktivität des Blutserums vom Alter.** (Z. Altersforschg **3**, 140, 1941.)

Die Einleitung behandelt die Möglichkeit, daß die synthetische Wirkung der endogenen Proteasen im Alter eine andere ist als vorher.

Im experimentellen Teil ist von der spaltenden Wirkung im Blutserum die Rede. Es wird eine Abnahme der Aktivität im Alter festgestellt.

„Aus dem geschilderten Verhalten der Serumpeptidasen lassen sich noch keine Rückschlüsse auf das der organspezifischen Zellproteasen ziehen."

R. E. Lg.

Hurst, H., **Die Kutikula von Insekten als asymmetrische Membran.** (Nature [London] **147**, 388, 1941.)

Dieses ist dadurch bedingt, daß sich außen eine hydrophobe Lipoidschicht, innen eine hydrophile Schicht aus einem Protein-Chitin-Komplex befindet. Man kann ein Modell hierfür schaffen durch einseitige Überziehung einer Cellophan- oder Pergamentfolie mit Kollodium oder Kautschuk. Durch eine solche hindurch verdunstet Wasser viel rascher in der Richtung Kollodium zu Cellophan als umgekehrt. [Ein Beitrag zum Reid-Phänomen der Froschhaut!] Quellmittel für das Kollodium, wie höhere Alkohole, verdunsten rascher in der umgekehrten Richtung. Durch die Kutikula der Larven von Calliphora soll Wasser in der Richtung Lipoid zu Chitin hundertmal rascher als umgekehrt verdunsten. [Vgl. die Vorarbeiten in der „Medizinischen Kolloidlehre" S. 673.] R. E. Lg.

Timoféeff-Ressovsky, N. W.-Berlin-Buch, **Einige chemisch-biologische Anwendungen der schnellen Neutronen und der künstlich radioaktiven Stoffe.** (Angew. Chem. **54**, 437, 1941.)

T. M.-Virus nimmt in vitro keinen radioaktiven Phosphor auf, wohl aber aus einer Tabakpflanze, die in einem damit getränkten Boden gewachsen ist. [Es ist zu bedenken, daß die Neubildung von Virus durch

Verdopplungen nur innerhalb der Zellen möglich ist. Vielleicht würde die Aufnahme dann ebenfalls erfolgen, wenn man in die Blätter radioaktiven P injiziert hätte. Ref.] R. E. Lg.

Druckrey, H., und R. Richter-Berlin, **Zur Frage der Wirksamkeit hochverdünnter „potenzierter" Substanzen.** (Naturwiss. **30**, 178, 1942.)

Nachprüfung der Angaben von E. Heintz (Naturwiss. **29**, Nr. 48) mit Adrenalin, Kaliumazetat oder Strophanthin an Fröschen und Ratten ergibt „nicht nur die völlige biologische Wirkungslosigkeit hoher „Potenzen", sondern auch das Fehlen jeglichen Einflusses des „Potenzierungsverfahrens" auf die biologische Wirksamkeit einer Substanz überhaupt." — „Mögen die sensationellen physikalischen Befunde von Heintz bestätigt werden oder nicht, für den biologischen Bereich haben sie offenbar keine Geltung." R. E. Lg.

Holzapfel, L.-Dahlem, **Organische Kieselsäureverbindungen, II.** (Naturwiss. **30**, 185, 1942.)

Die Debye-Aufnahmen von Stücken aus silikotischen Lungen zeigten gewisse Ähnlichkeiten mit denen von Kielen der Vogelfedern, in denen E. Drechsel (1897) die Anwesenheit von Si-Verbindungen des Cholesterins usw. vermutet hatte. In nicht fixierten Lungen kann der Si-Gehalt auf 3,14 Proz. steigen. Zum Teil scheint dieses als Gemisch von Estern verschiedener hochmolekularer Alkohole (auch Cholesterin und seinen Abbauprodukten) zu bestehen.

Annahme, daß „die Kieselsäure, ausgehend von der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$, mit den vier OH-Gruppen stark vernetzend wirken kann". R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Masing, G., und K. Kloiber-Göttingen, **Ausscheidungsvorgänge im System Kupfer—Silber—Gold.** (Z. Metallk. **32**, 125, 1940.)

Bekanntlich ist eine Legierung nur dann aushärtbar, wenn sie aus einem durch Abschrecken von hoher Temperatur erhaltenen übersättigten Mischkristall besteht, aus dem dann bei tieferen Temperaturen die Ausscheidung einer zweiten Phase stattfindet. Die röntgenographische Analyse läßt dabei mehrere Übergänge erkennen. Bei kupferhaltigem Aluminium wird das erste Diagramm allmählich unschärfer und geht in das neue über. Von der Grenzfläche des neu gebildeten Keims bis in das noch Unveränderte hinein klingt die Konzentration ab. Erfolgt das überall gleichmäßig, so spricht man von „mikroskopischer Homogenität". Ein Röntgenbild, in dem beide Diagramme nebeneinander erscheinen, tritt dagegen bei „mikroskopischer Inhomogenität" auf, d. h. wenn die Ausscheidung an wenigen bevorzugten Stellen beginnt. (Dies bei Ag—Cu, Be—Cu und Au—Ni.) Da diese Ausscheidung bevorzugt von den Stellen der neu gebildeten Phase aus eintritt, hat W. Dehlinger (1939) hier von autokatalytischer Beschleunigung der Ausscheidung gesprochen. — Hier wird bei Co—Ni—Cu und noch deutlicher bei Cu—Ag—Au auf eine Abweichung von der homogenen Form aufmerksam gemacht. Bei starker Unterkühlung und Übersättigung sind bereits Gruppen von wenigen Atomen der vom ursprünglichen Mischkristall abweichenden und dem vollzogenen Zerfall sich nähernden vorhanden. Im Verlauf der Ausscheidung wird das Raumgitter deshalb nicht mehr eine statistische Verteilung der einzelnen Atomarten aufweisen, sondern aus Zusammenballungen von Atomen verschiedener Zusammensetzung bestehen. Zunächst merkt man im Röntgenbild hiervon nichts. Erst allmählich treten die dem Zerfall entsprechenden Röntgenlinien auf. R. E. Lg.

Mahl, H.-Berlin, A. E. G., **Übermikroskopischer Nachweis von metallischen Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren.** (Metallwirtsch. **20**, 983, 1941.)

Untersucht man einen von einer Metallplatte abgezogenen Lackfilm oder ein Oxydhäutchen mit dem Elektronenmikroskop, so läßt sein Relief alle Einzelheiten einer vorangegangenen Anätzung des Metalls erkennen und analytische Schlüsse daraus ziehen.

Bei der Herstellung von Eloxalschichten auf Reinaluminium gelingt es, sie porenlos zu erhalten. Auf homogenisiertem oder kaltgehärtetem Duraluminium tritt eine Porosität auf, die wahrscheinlich die Folge von elektrischen Durchschlägen ist. Ein weiteres Studium der Ursachen hierfür wird es ermöglichen, das Abdruckverfahren noch empfindlicher zu gestalten. R. E. Lg.

d) Photographie.

Schmieschek, U., **Der photographische Infrarotteffekt von Silbersulfid.** (Chemie **55**, 82, 1942.)

Ag_2S ändert ähnlich wie Se in bestimmten Wellenbereichen seine Leitfähigkeit. Es gelang nicht, eine aus reinem Ag_2S gebildete Emulsion zu entwickeln. Die Versuche wurden angestellt mit AgBr-Emulsionsschichten, die durch Baden in verschieden konzentrierten Na_2S-Lösungen verschieden weit in Ag_2S umgewandelt waren. Die Entwicklung erfolgte physikalisch. Die Empfindlichkeit für kurzwelligere Strahlen nimmt zu. R. E. Lg.

Berg, W. F., A. Marriage und G. W. W. Stevens, **Lokalisation des latenten Bildes.** (J. opt. Soc. America **31**, 385, 1941.)

Oberflächenentwickler werden hier solche genannt, die frei von Lösemitteln für AgBr sind, z. B. ein sulfitfreier Glyzinentwickler. Er vermag nicht mehr zu entwickeln, wenn man die Belichtungskeime an der Oberfläche des Korns mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ entfernt hatte. Der hier benutzte Tiefenentwickler (Metol-Hydrochinon) enthält nicht nur das übliche Sulfit, sondern noch einen Zusatz an Thiosulfat. Dadurch findet AgBr-Auflösung und Bloßlegung innerer Keime statt. Er entwickelt auch nach vorangegangenem Bleichbad. [Man kann das natürlich auch so auffassen, daß er durch den Zusatz jener AgBr-Löser zum Oberflächenentwickler wird. — Lüppo-Cramer hat übrigens unter Kornoberflächen- und Tiefenentwicklung etwas anderes verstanden.]

Wertvoll an dieser Arbeit ist die Feststellung, daß sich bei ausschließlicher „Tiefenentwicklung", d. h. wenn man nach dem Bleichbad den stark lösenden Entwickler anwendet, keine Solarisation eintritt. Die Angabe, daß dieses für die Rehalogenisierung spreche, kann allerdings angezweifelt werden. Von den üblichen Entwicklern wird angegeben, daß sie zwischen diesen beiden Extremen ständen. Dadurch wären manche Unstimmigkeiten bei verschiedenen Autoren zu erklären. [Dabei muß aber bedacht werden, daß gewöhnlich das Bleichbad fehlt.] R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Pullman, J. C., **Trocknes Bestreichen von Papier.** (Paper Trade J. **109**, 38, 1939.)
Erhitztes synthetisches Harz, das in der Hitze nicht weiter polymerisieren darf und das bei Zimmertemperatur nicht klebrig sein darf, wird oberflächlich (ohne Lösemittel) ins Papier eingerieben und gibt diesem Glanz und Wasserfestigkeit. Zur Verhinderung der Transparenzerhöhung wird TiO_2 zugesetzt. R. E. Lg.

Monnberg, B., **Schleim in Papier- und Zellstoffabriken.** (Papierfabrikant, Lit. **38**, 97, 1940.)
Erzeuger sind hauptsächlich Aerobacter aerogenes Faecalis alcaligenes und Escherichia coli. Algen und Pilze sind nur als Schmarotzer der Schleimschichten anzusehen. R. E. Lg.

Spitze, L., **Die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Methylzellulose in Lösung.** (J. Amer. chem. Soc. **63**, 1576, 1941.)
Die Viskosität sinkt, der osmotische Druck und die Kupferzahl (Endgruppen) steigen. Das Molekulargewicht sinkt von etwa 50000 auf etwa 24000. R. E. Lg.

Nowak, A.-Wien, **Neuere Erkenntnisse über Holzimprägnierung.** (Chem. Fabrik **15**, 56, 1942.)
Bei größeren Versuchen bewährte sich die Durchtränkung mit Lösungen von Wachsen, Kunstharzen usw. vorzugsweise in Trichloräthylen unter Wiedergewinnung des Lösemittels. Letzteres benetzt das Holz ausgezeichnet, wodurch die Durchtränkung sehr gefördert wird. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Baltimore Club, **Einfluß der Pigmentkonzentration auf die Deckfähigkeit von Weißfarben.** (Farben-Ztg. **45**, 136, 1940.)
Bei Mischungen von Lithopone-, Titanweiß- und anderen Pigmentsorten mit Leinöl kann es vorkommen, daß die Deckkraft mit steigendem Pigmentgehalt den Erwartungen entsprechend zuerst zunimmt, dann aber eine Abnahme und schließlich bei besonders hohem Pigmentgehalt wieder eine Zunahme zeigt. Die Abnahme bei den mittleren Verhältnissen wird zurückgeführt auf die dichte Zusammenlagerung der Pigmentteilchen. Bei hohem Pigmentgehalt, also bei geringem Gehalt an Bindemittel, kommt ein neues Moment hinzu: Es bilden sich Luftgrenzflächen aus. Dadurch wird der Brechungsindex des Mediums herabgesetzt, was die gleiche Wirkung hat wie die Steigerung des Brechungsindex des Pigments. — Bei Farben, die beim Trocknen diese Zunahme des Deckungsvermögens zeigten, bewirkt der nachträgliche Aufstrich eines Netzmittels eine Abnahme der Deckkraft, weil jetzt die Deckwirkung der Luft weggenommen wird. R. E. Lg.

Peters, F.-J., und H. Wulf, **Über den Anstrich von Kupfer mit Ölfarben.** (Farben-Ztg. **45**, 587, 1940.)
Nach etwa 16 Stunden läßt sich oft die Hauptmenge eines Ölfarbenanstrichs auf Kupfer abwischen. Nur an einzelnen Stellen ist die Farbe getrocknet. Wartet man länger mit dem Abwischen, so sind diese Haftstellen vergrößert. Die Untersuchung der Kupferoberfläche ergab, daß an den Haftstellen Oxydschicht eingewalzt war. Synthetische Versuche zeigten, daß blankes Kupfer das Trocknen der Ölfarbe verhindert, oxydiertes Kupfer es aber befördert. R. E. Lg.

Anonym, **Textiltechnische Emulsionen. I, II.** (Spinner u. Weber **58**, Nr. 30 u. 35, 1940.)
Von den Seifen sind die Ammoniumsalze ungesättigter Fettsäuren die besten Emulgatoren für die in der Textilindustrie verwendeten Stoffe. Für Harze und Mineralöle sind es die harzsauren Alkalien. Große Ähnlichkeit mit den eigentlichen Seifen haben die Alkalisalze der Aminofettsäuren. Kondensationsprodukte aus den beiden Komponenten dienen als Emulgatoren und als Waschmittel. Als Lösungsvermittler für wässerige Lösungen sowie als Emulgatoren für Fettsäuren, Wachse und Mineralöle eignen sich Lipoide und Phosphatide. Neben Verseifung und Emulsionierung wird besonders die Sulfurierung der (meist ungesättigten) Fettsäuren benutzt, um sie zur Faser zu bringen. R. E. Lg.

n) Wasser.

Olin, H. L., und J. V. Gauler, **Die Verwendung von Bentonit zur Wasserbehandlung.** (J. Amer. Water Works Assoc. **30**, 498, 1938.)
Unter Bentonit sind hier die Zeolithe von Wyoming mit austauschbarem Alkali gemeint. Sie werden durch die Ca- und Mg-Ionen des Wassers geflockt und vermögen dieses dadurch zu enthärten. Als störende Schutzkolloide wirken dabei Gerbstoffe aus Pflanzenresten. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Röhrs, W., und K. H. Hauck-Berlin, Techn. Hochschule, **Untersuchungen über das mechanische Verhalten von Kunststoffen im Gebiet tiefer Temperaturen und seine Abhängigkeit von Herstellung und Vorbehandlung.** (Kunststoff-Technik **11**, 113, 1941.)
Zum Studium des elastischen Verhaltens von Kunststoffen im Gebiet tiefer Temperaturen werden Elastizitätsmodul und Fließgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Bei den härtbaren Harzen zeigt sich ein starker Einfluß des Aushärtungsgrades auf ihre mechanischen Eigenschaften. Der Aushärtungsgrad kann durch Wärmeausdehnungsmessungen besonders deutlich erkannt werden. An nichthärtbaren Kunststoffen werden außer einigen handelsüblichen Harzen selbsthergestellte Polystyrole untersucht. Eine Erhöhung sowohl der Polymerisationstemperatur als auch der Katalysatorkonzentration bewirken einen Abfall des Elastizitätsmoduls und der Fließgrenze. Ueberreiter.

Würstlin, F.-Ludwigshafen (Rhein), **Zur elektrischen Leitfähigkeit weichgemachter Polyvinylchloridmassen.** (Kunststoff-Technik **11**, 269, 1941.)
Die Leitfähigkeit weichgemachter Polyvinylchloridmassen wird hauptsächlich auf Grenzflächenpotentiale zwischen Polyvinylchlorid und Weichmacher zurückgeführt. Der spezifische Widerstand des reinen Weichmachers hat für den spezifischen Widerstand der damit hergestellten Weichmasse praktisch keine Bedeutung. Lediglich die weichmachende Wirkung des Weichmachers ist von Wichtigkeit, da die „Weichheit" der Masse die Beweglichkeit der Ionen bedingt. Ueberreiter.

Gaertner, A.-Troisdorf, **Die Bestimmung des freien Formaldehyds und Ammoniaks in Preßteilen aus Harnstoff- und Melaminkondensationsprodukten.** (Kunststoff-Technik **11**, 272, 1941.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, das es gestattet, den Gehalt an freiem Formaldehyd und Ammoniak in Fertigteilen aus Harnstoff- bzw. Melaminpreßmasse quantitativ zu bestimmen. Ueberreiter.

Nowack, Paul-Berlin, **Hochpolymere Kunststoffe in der Kabel- und Leitungsindustrie.** (Kunststoffe **31**, 281, 1941.)

Es wird ein Überblick über die Kunststoffe gegeben, die im elektrischen Kabel- und Leitungsbau Bedeutung erlangt haben. Die einzelnen Gruppen der für diese Zwecke technisch verwendeten Erzeugnisse werden nach Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung besprochen. Es wird betont, daß es in den meisten Fällen notwendig ist, den gesamten Kabelaufbau den Eigenschaften des neuen Werkstoffes anzupassen. Ueberreiter.

Vogel, R. E.-Leutkirch (Allgäu), **Zur Chemie der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate.** (Kunststoffe **31**, 309, 1941.)

Überblick über Aufbau und Art der Molekularkettung bei der Harnstoffharzbildung. Aus Viskositätsmessungen wird geschlossen, daß keine harzgliedrigen Ringketten, sondern dreidimensionale verästelte Moleküle vorliegen, welche annähernd kugelförmig sind. Ueberreiter.

Opitz, H., und K. Krümmel-Aachen, **Verschleiß und Reibung von Preßstoffgleitführungen.** (Kunststoffe **31**, 315, 1941.)

Es werden Reibungs- und Verschleißeigenschaften von Phenol- und Kresolharzpreßstoffen untersucht für Führungen von Maschinenteilen, die Gleitbewegungen in einer oder wechselnder Richtung ausgesetzt sind, und bei denen mit unvollkommener Schmierung oder Trockenlauf gerechnet werden muß. Das wichtige Ergebnis dieser Arbeit ist, daß bei allen Gleitversuchen das Suchen nach einer Abhängigkeit des Verschleißes von der Belastung oder der Gleitgeschwindigkeit dann keinen Zweck hat, wenn der für eine allgemein gültige Beziehung entscheidende Reibwert außer acht gelassen wird. Da nur der Reibwert sich durch Druck- oder Geschwindigkeitswechsel selbst bei vollkommener Schmierung der Gleitflächen ständig verändert, muß diese Änderung unbedingt für das Verschleißverhalten in Rechnung gesetzt werden. Ueberreiter.

Greth, A.-Wiesbaden-Biebrich, **Reaktive Phenolharze und Phenolharzabwandlungen.** (Kunststoffe **31**, 345, 1941.)

Als wichtigste Phenolharzumwandlungsreaktionen wird die Chromanringbildung zwischen Phenolresolen und ungesättigten Verbindungen und die Verätherungsreaktion der Methylolgruppen mit Stoffen alkoholischen Charakters geschildert. Ueberreiter.

Pothoff, K.-Stuttgart, **Prüfung der Lichtbeständigkeit von Werkstoffen.** (Kunststoffe **31**, 358, 1941.)

Die Grundlagen für eine prüftechnische Ermittlung des Verhaltens von Werkstoffen gegen Sonnenlicht, insbesondere ihre Farbbeständigkeit, werden erörtert. Es wird gezeigt, wie die Prüfbedingungen einzugrenzen sind und welche technischen Prüfeinrichtungen für die Prüfung mit konzentriertem Glühlampenlicht und kurzwelligem Licht geeignet sind. Die Versuchsergebnisse ergaben: Die Änderungen weißer Farbpigmente in Lacken sowie Farbänderungen von weißem Zelluloid wurden von der Quarzlampe nach 5 Stunden hinreichend angezeigt. Die bekannte Bräunung von hellgefärbten Phenolpreßstoffen traten an der Quarzlampe und der Glühlampe auf, wohingegen sich Harnstoffpreßharze stets als hinreichend lichtbeständig erwiesen. Viele polyvinylchloridhaltige durchsichtige Kunststoffe zeigten eine ähnliche Braunfärbung, die bisweilen mit einer Verringerung des Isolationswiderstandes verbunden war. An Zellhorn traten Farbänderungen auf, doch war in allen Fällen farbgleiches Zellhorn zu beschaffen, das sich nicht änderte. Ueberreiter.

Nitsche, R., und E. Salewski-Berlin, **Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Kunststoffen.** (Kunststoffe **31**, 381, 1941.)

Es werden Angaben über die Schlagbiegefestigkeit von 26 Kunststoffen im Temperaturbereich von -70 bis $+200^{0}$ gemacht. Die zum Teil sehr starke Temperaturabhängigkeit der Schlagbiegefestigkeit bedingt eine Änderung der bisherigen Prüfvorschriften, die für die bei Raumtemperatur durchzuführenden Prüfungen eine Toleranz von $\pm 5^{0}$ zuließen. Die Ergebnisse zeigen, daß für die Mehrzahl der Kunststoffe der Begriff „Raumtemperatur" enger gefaßt werden muß. Vorgeschlagen wird, in den Prüfvorschriften für Azetylzelluose, Benzylzellulose, Vulkanfiber, chlorhaltige Vinylpolymerisate 20 ± 1^{0}, für die übrigen Kunststoffe 20 ± 2^{0} zu fordern, damit an verschiedenen Prüfstellen übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. In Vorlesungen von Emil Abderhalden. 9. und 10. völlig überarb. Aufl. 8°. 331 Seiten mit 51 Abbild. (Berlin und Wien 1941, Urban & Schwarzenberg). Preis kart. RM 12.—.

Der äußere Rahmen der 9. und 10. Auflage ist gleich dem der 7., die erstmals gegenüber den früheren Auflagen als kurzgefaßtes Lehrbuch erschienen ist, s. Kolloid-Z. **95**, 263 (1941). Der Stoff wird in 28 mit Formeln und Abbildungen reich ausgestatteten Vorlesungen vermittelt, die außer einer Fülle von Tatsachen und neuen Erkenntnissen auch Anregungen und eigne Einstellungen zu den heute bewegenden wissenschaftlichen Problemen der physiologischen Chemie in vielerlei Gestalt wiederspiegeln. Man fühlt, der Verfasser sucht persönlichen Kontakt mit dem Leser unter Zurückdrängen von zuviel Systematik. Chemie und Biologie sind lebendig miteinander verflochten, die Dynamik des biologischen Geschehens tritt deshalb besonders hervor. Empfohlen sei daher das Buch denen, die nicht ein Nachschlagewerk wünschen, sondern das Wesen der physiologischen Chemie und seine vielgestaltigen Zusammenhänge in der besonderen Darstellungskraft des Verfassers vorziehen. Das rasche Vergriffensein der letzten Auflagen beweist den Anklang, den das Werk in weiten Interessentenkreisen gefunden hat, wozu auch ein wenig die Preiswürdigkeit des Buches beigetragen haben mag. Strack (Leipzig).

Physiologisches Praktikum, Teil 1, Physiologisch-chemisches Praktikum. Von Prof. Dr. Emil Abderhalden, Geheimer Medizinalrat, Direktor des Physiologischen und Physiologisch-chemischen Institutes der Universität Halle a. d. Saale. Fünfte, ergänzte Auflage. VIII/88 Seiten. 70 Abbildungen (Dresden

und Leipzig 1941, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 3.—.

Wohl in keinem Fachgebiet der Medizin ist die Entscheidung so schwer wie in der Physiologischen Chemie, welches Ausbildungssystem man dem Praktikum zugrunde legen soll. Zeitbeschränkung, Stoffumfang, materielle Ausstattung der Arbeitsstätten, Zahl und Ausbildung der Lehr- und Hilfskräfte, Vorbildung und Verständnis der Studenten und Ähnliches mehr sind hier Engpaß schaffend und drücken jedem der diesbezüglichen Übungsbücher zwangsläufig eine lokale Note auf, die Einteilung und Auswahl des Lehrstoffes bestimmt. Die vorliegende Arbeitsanleitung will grundlegende Methoden vermitteln, deren Kenntnis den Studenten dann weitere Verfahren verstehen und selbständig anwenden läßt. Mehr als sonst in physiologisch-chemischen Praktika sind deshalb allgemeine Arbeitsregeln und Verfahren gebracht. Bei den speziellen Nachweisen wird der Hauptwert auf das Grundsätzliche gelegt, auf strenge Arbeitsanweisung ist verzichtet. Der Zwang, selbständig zu handeln, soll die Geschicklichkeit steigern und zu eignem Denken anspornen. Die helfende und leitende Hand des Lehrers kann und soll bei der praktischen Tätigkeit hierdurch jedoch nicht ersetzt werden. Bei manchen Vorteilen trägt aber auch ein solches System unvermeidbare Nachteile in sich, wie sie in gleichem Maße andere Lehrformen ebenfalls besitzen. Das vorliegende Praktikumsbuch ist als Rahmen- und Grundanweisung überall verwendbar, es gewinnt oder verliert in erster Linie mit dem Geiste, mit dem der Kurslehrer diesen Rahmen zu füllen versteht. Die quantitativen und präparativen Versuche sind zum Teil über die durchschnittliche Anforderung ausgewählt, um besonders Eifrige mit richtungweisendem Material zu versorgen. Die vielen erläuternden Abbildungen erhöhen die Anschaulichkeit bestens. Strack (Leipzig).

Lehrbuch der Physik zum Gebrauch beim Unterricht, neben akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. Von Grimsehls. Neu bearbeitet von Prof. Dr. R. Tomaschek. Dritter Band: **Materie und Äther.** 10. Auflage. Gr. 8°. IV, 458 Seiten, mit 339 Abbildungen. (Leipzig 1942, B. G. Teubner.) Preis geb. RM 13.60.

Von dem unlängst in dieser Zeitschrift [96, 380 (1941)] besprochenen, bekannten Lehrbuch ist der dritte Band in neuer Auflage erschienen. Wegen der kurzen Zeitspanne seit der letzten Auflage sind nur wenige Ergänzungen und Veränderungen nötig gewesen.

Bei der Isotopentrennung wurde das Verfahren von Urey, das die Verschiedenheit der Konzentration von Isotopen bei der Einstellung von Gleichgewichten benützt, erwähnt und das „Trennrohrverfahren" von Clusius und Dickel besprochen.

Bei der Kritik des Bohr'schen Atommodells wird Scheffer's Feststellung aus dem Jahre 1940 von der abnorm großen elektrischen Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms erwähnt.

Statt der Beugung von Elektronen an Gittern wurde die eben von Boersch entdeckte Beugung der Elektronen an Kanten als Beweis für ihre Wellennatur herangezogen.

Stärker verändert wurde das Kapitel über die Kernumwandlung. Das bei der Höhenstrahlung entdeckte Mesotron, ein Korpuskularteilchen von etwa 130 Elektronenmassen, wurde ebenso wie die neuesten Ansichten über die Natur der Höhenstrahlung behandelt.

Zahlenwerte wurden nach den heute als richtig anzusehenden korrigiert. H. Sirk (Wien).

Meßtechnik der hohen Wechselspannungen. Von Dr.-Ing. Karl Potthoff. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 5.) 8°. VI, 94 Seiten, mit 70 Abbildungen. (Braunschweig 1941, Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 6.80.

Die Hochspannungsmeßtechnik ist durch die moderne Entwicklung ein weit verzweigtes Gebiet geworden, das sich in die Niederfrequenz-Hochspannung, die Gleichstrom-Hochspannung, die Stoß-Spannung und die Hochfrequenz-Hochspannung gliedert. Potthoff's Büchlein befaßt sich ausschließlich mit dem erstgenannten der vier Gebiete, der Meßtechnik der niederfrequenten Hochspannung, d. h. mit den normalen Meßaufgaben der Starkstrom-Hochspannungstechnik. Es wendet sich damit ausschließlich an den Ingenieur, dem es eine knappe, aber scharf umrissene und klare Zusammenfassung des Themas gibt. Besonderes Augenmerk ist überall auf die Erfordernisse der Praxis gerichtet, dementsprechend sind jeweils eingehend die einschlägigen VDE.-Vorschriften berücksichtigt und angezogen. Auch die Kapitel „Messung der dielektrischen Verluste" und „Messung der Durchschlagfestigkeit" vermeiden jegliche nähere Erörterung der dielektrischen Mechanismen in der Mikro- und Kolloidstruktur des Materials und ihre Auswirkung auf die Probleme der Meßtechnik, beschränken sich vielmehr streng auf die Darstellung des rein Technischen der Durchführung der Messung. An einigen Stellen wäre eine schärfere kritische Herausstellung der Meßfehler und Meßgrenzen wünschenswert gewesen. H. Schaefer (Frankfurt a. M.).

Die Gestalt. Abhandlungen zu einer allgemeinen Morphologie. Herausg. von W. Pinder, W. Troll und L. Wolf. **Heft 6: Gestalt und Geschichte.** Von Prof. Dr. Friedrich-Karl Schumann. 8°. 36 Seiten. (Leipzig 1941, Akadem. Verlagsges. Becker & Eerler.) Preis kart. RM. 3.60.

Als das Bleibende im Wechsel der Erscheinungen kann man den Stoff ansehen. Die Formen lösen sich auf, die Substanz bleibt. Man kann aber auch umgekehrt das Stoffliche als das immer Wechselnde und die, mit Goethe zu reden, „geprägte Form" als das Bleibende betrachten. Im Wirbel des Stromes wechselt immer das Material, aber die Form, die Morphe des Aristoteles, bleibt. Sie ist dann der ruhende Pol in der Erscheinungen Flucht. Man braucht heute dafür gern den Begriff „Gestalt". Er ist von den Psychologen geprägt, dann von den Biologen übernommen worden und dringt jetzt auch in die Physik und Chemie ein. Gestalten sind dann die geschlossenen Ganzheiten, die sich immer wiederherstellen. Ein Tropfen, eine Ladung, ein Atom. Biologisch bietet die Organismenwelt Beispiel über Beispiel. In Halle a. d. S. haben sich Biologen (Troll) und Physiker (L. Wolf) und Geisteswissenschaftler (Pinder) zusammengetan, um diese fruchtbaren Gedanken durchzuarbeiten. Zu ihnen gehört auch die vorliegende Schrift über den Menschen als solche „Gestalt" („nach sich selbst greifende, sich selbst erfassende, aber nie sich selbst abschließende Gestalt"). Ihm gehört die Geschichte zu. Der Verf. führt dies geistvoll nach verschiedenen Seiten aus. Vielleicht wäre es gut gewesen, eine klare Begriffsbestimmung der „Gestalt" voranzustellen,

damit auch die damit weniger Vertrauten sofort im Bilde seien, was gemeint ist. S. 9 ein kleiner Fehler, wohl nur Druckfehler: Dello statt Dollo.

Neuberg (Dresden).

Chemische Reaktionen des Deutschen Arzneibuches 6. I. Teil. Von Prof. Dr. K. H. Bauer. Zweite verbesserte Auflage. (Die Lehrapotheke, Band I.) VIII, 50 Seiten. 8°. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 2.50.

Wenn trotz des Krieges Band I der „Lehrapotheke" als 2. Auflage erscheinen kann, so spricht das für die Wertschätzung, die das von Prof. Dr. Bauer verfaßte Bändchen über „Chemische Reaktionen des deutschen Arzneibuches 6" bei Lehrapothekern und Apothekerpraktikanten gefunden hat. In der 1. Auflage, die in klarer und pädagogisch verständlicher Form abgefaßt ist, waren, ganz vereinzelt, einige Druckfehler und textliche Unklarheiten vorhanden, die jetzt in der 2. Auflage ausgemerzt sind. Die schon für die 1. Auflage ausgesprochene gute Empfehlung gilt somit in erweitertem Umfang auch für die zweite verbesserte Auflage. Wojahn (Kiel).

Die Praxis des organischen Chemikers. Von L. Gattermann. Bearbeitet von Heinrich Wieland. 28. Auflage. 8°. VII, 438 Seiten, mit 58 Abbildungen. (Berlin 1941, Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 12.—.

Die neue, schon nach einem Jahre notwendig gewordene Auflage ist gegenüber der 27. inhaltlich kaum verändert. Es zeigt sich immer mehr, daß das, was H. Wieland im Vorwort der ersten von ihm bearbeiteten Auflage des alten Gattermann'schen Buches als Ziel aufgestellt hat, daß das präparative Arbeiten zu einem Erfassen und Erleben der organischen Chemie werden müsse, durch die lebendige Art und Weise seiner Buchbearbeitung Erfüllung und Vollendung gefunden hat. So kommt's, daß dieses nun schon fast 50 Jahre alte Buch doch in keiner Weise veraltet ist, sondern immer wieder wie etwas Neues anmutet, das man nicht mehr besonders zu empfehlen braucht, weil es schon zu einem nicht mehr wegzudenkenden Bestandteil der chemischen Literatur geworden ist. W. Steinkopf (Niebelsbach, Württ.).

I. Tagungsbericht der Arbeitsgemeinschaft „Ernährung der Wehrmacht". Herausgegeben von E. Pieszczek und W. Ziegelmayer. (Wehrmacht-Verpflegung, Band I.) VIII, 378 Seiten, mit 22 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis RM 12.—.

In diesem ersten Band der neuen Schriftenreihe wird ein Bericht über die Tagungen der Arbeitsgemeinschaft „Ernährung der Wehrmacht", abschließend mit dem Jahre 1940/41 gegeben, die unter der Leitung von Generalstabsintendant Geh. Reg.-Rat E. Pieszczek veranstaltet wurden. Der Bericht gibt eine gute Übersicht über einen Teil der großen Fortschritte, die in der Soldatenverpflegung erzielt wurden. Bei der großen Zahl der behandelten Themen ist es nicht möglich, den Inhalt erschöpfend zu referieren. Den Mediziner werden vor allem die Ausführungen von Bickel über Eiweiß, von Lang über Fett und von Ziegelmayer über die Speisepläne der Truppenküche interessieren. Sehr aufschlußreich sind die Untersuchungen von Gemeinhardt über die starken Schwankungen in der Zusammensetzung zahlreicher Lebensmittel. Auch die Ausführungen über Gefrier- und Trockenkonserven des Heeres werden ebenso wie die richtungsgebenden Darstellungen von Pieszczek die Ärzte sehr interessieren. Das Buch gibt einen ausgezeichneten Einblick in die Überlegungen und Maßnahmen, welche es ermöglichten, die Massenverpflegung zahlreicher Millionen Menschen trotz der Schwierigkeiten unseres Wirtschaftsraumes über Jahre zu sichern.

W. Heupke (Frankfurt a. M.).

Der Aufbau der deutschen Gefrierindustrie, Handbuch der Tiefkühlwirtschaft. Herausgegeben von Dr. H. Mosolff. 160 Seiten mit 93 Abbildungen. (Hamburg 1942, Verlag Hans A. Keune.) Preis geb. RM. 6.90.

Jeder Werktätige ist im Krieg so mit Arbeit belastet, daß er zu seiner Orientierung und fachlichen Fortbildung in zunehmendem Maß auf zusammenfassende Darstellungen angewiesen ist, die nur das Wesentliche in konzentrierter Form enthalten. Wenn das vorliegende Büchlein dieses Ziel auf dem Gebiet des Schnellgefrierens verfolgt, dann kann gesagt werden, daß dies weitgehend erreicht wurde. Es enthält neben einigen einleitenden Worten des Staatssekretärs im Reichsministerium für Ernährung und Landwirtschaft Herbert Backe einen historischen Überblick und einen richtungsgebenden Ausblick über den Aufbau der Schnellgefrierindustrie von Dr. Hans Mosolff, dem Geschäftsführer der Geschäftsgruppe Ernährung beim Beauftragten für den Vierjahresplan und eine Kurzdarstellung der wichtigsten technischen Daten aller innerhalb einer geschlossenen Gefrierkette erforderlichen spezifischen Maschinen und Einrichtungen: Gefrierapparate, Verpackungsmittel- und Verpackungsautomaten, Transportmittel, Gefrierzellen und Gefrierlager und Gefriertruhen.

Ohne den großen Wert einer solchen „Übersicht im Telegrammstil" schmälern zu wollen, seien für eine weitere Auflage folgende Vorschläge gemacht:

a) Der SS-Verdampfer auf S. 92/93 ist versehentlich aufgenommen worden, es handelt sich um keine spezifische Gefriereinrichtung.

b) Eine kurze Erläuterung der technologischen Vorkehrungen beim Gefrieren der einzelnen Lebensmittel (evtl. mit Schrifttumshinweis) würde das Gesamtbild desjenigen, der erstmalig einen Überblick über das Gebiet erhalten will, abrunden.

c) Zum Vergleich der einzelnen beschriebenen Apparate und Einrichtungen wäre eine ungefähre Preisangabe praktisch.

d) Bei den Gefriertruhen wäre zur Vermeidung einer prospektmäßigen Darstellung eine stärkere Zusammendrängung des Stoffes von Nutzen.

e) Bei der Schilderung der historischen Entwicklung der Gefrierindustrie sollten 2 wesentliche Faktoren nicht vergessen werden:

einmal ist bemerkenswert, daß auf dem Gebiet der Schnellgefrierindustrie ein Beispiel vorliegt, wo die Wissenschaft der Wirtschaft auf allen Gebieten: der Vermeidung der Qualitätsveränderung, der Entwicklung von Transportmitteln, von Gefrierapparaten u. dgl. vorausgeeilt ist und das durch sie geschaffene Fundament nicht unwesentlich dazu beitrug, die anfangs ablehnende Haltung mancher Wirtschaftszweige zu wandeln und

zweitens welchen enormen Aufschwung die Initiative und die Großaufträge der Wehrmacht für den wirtschaftlichen Ausbau bedeutet haben. Es sei hier nur an das Gefrierunternehmen des OKH in Norwegen, an den Ausbau in Frankreich u. dgl. erinnert.

H.

Kunststoffe. Arten, Eigenschaften, Verwendung. Bearbeitet von Baurat Ernst Krause. (Sonderdruck aus Hock, „Technisches Praktikum".) 8°. 64 Seiten mit 12 Abbildungen. (Dresden 1942, Elbe-Verlag Werner Lehmann.) Preis kart. RM 1.80.

Diese kleine Schrift erscheint als Separatabdruck aus dem verbreiteten Nachschlagewerk Hock, „Technisches Praktikum" und ist für Techniker, Kaufleute und weitere breite Kreise bestimmt.

Wenn sie auch den Lesern dieser Zeitschrift kaum etwas Neues bringen kann, so sei doch auf diese Erscheinung hingewiesen, die rasch und klar einen Überblick vermittelt über ein Gebiet, dem heute fast jedermann täglich auf Schritt und Tritt begegnet. Die vielen bestehenden und nicht ganz leicht einprägsamen Handelsnamen verwirren nur zu leicht, und der Nichtfachmann wirft schließlich alles, was mit dem großen Sammelbegriff „Kunststoffe" zu tun hat, durcheinander. In dieser kleinen Schrift wird nun klar eine deutliche Gliederung in die Hauptgebiete (Phenol-Harze, Harnstoff-Harze, Kaseinmassen, thermoplastische Kunststoffe usw.) gegeben. Ein gutes Stichwortverzeichnis ermöglicht es, sofort festzustellen, ob man es bei irgendeinem Harz (z. B. Pertinit, Formalit, Mixit usw.) mit einem Produkt auf Phenolbasis, auf Harnstoffbasis oder mit einem thermoplastischen Kunststoff (Polymerisat) zu tun hat.

Allen diesen Kreisen, bei denen man eine umfassende technische und chemische Vorbildung nicht voraussetzen kann, wird dieses kleine Büchlein nützlich sein. ... ff.

Patent-Teil.

Die Anwendung des elektrischen Stroms zur Reinigung von Säften und Sirupen in der Zuckerindustrie.

Geschichtliche Studie über eine in vielen ergebnislosen Patenten verwertete Idee.

Von Erich Gundermann (Zuckerfabrik Mühlberg-Brottewitz).

(Eingegangen am 1. März 1942)

Die ersten Vorschläge, elektrischen Strom für die Reinigung technischer Zuckerlösungen zu verwenden, sind mehr als hundert Jahre alt. Durch die zu Beginn des 19. Jahrhunderts von Berzelius durchgeführte elektrochemische Zersetzung von Salzen, durch Davys erste elektrochemische Alkali- und Erdalkaliherstellung und vor allem durch Faraday's Gesetz der elektrolytischen Äquivalente war man auf die Anwendung der Elektrizität aufmerksam geworden, und so ist es nicht weiter verwunderlich, daß schon 1838 der Gedanke auftauchte, Zuckerlösungen auf elektrischem Wege zu reinigen. Ein damals in England patentiertes Verfahren scheint aber in der Praxis ebensowenig beachtet worden zu sein wie die 1848 von Clément (Brit. P. 12335) und 1867 von Pierson gemachten Vorschläge, die in der Melasse vorhandenen Salze durch Elektrolyse zu zersetzen, denn in den damaligen Lehrbüchern und Berichten über die Zuckerfabrikation findet sich nirgends eine diesbezügliche Notiz. 1868 berichtete C. Scheibler[1]) über das Bleichen von Zuckersaft durch elektrischen Strom in der Zuckerraffinerie London-Whitechapel. Hier scheint es sich aber nicht um eine reine Elektrolyse gehandelt zu haben; jedenfalls vermutete Scheibler, „daß man in genannter Fabrik eine mit Hilfe der Elektrizität stark ozonisierte Luft durch die Zuckersäfte zu leiten und dadurch eine Zerstörung der leichtoxydablen färbenden organischen Stoffe, also ein Bleichen derselben versucht hat".

Die verhältnismäßig stürmische Entwicklung, die auf dem Gebiet der Elektrizität nach der Erfindung der Dynamomaschine durch Werner von Siemens (1866) einsetzte, griff auch auf die Zuckertechnik über. Besonders nachdem durch die elektrotechnischen Ausstellungen in Paris (1881), in München (1882) und in Wien (1883), vor allem jedoch durch die von Oskar von Miller 1891 geleitete große Frankfurter Ausstellung ein allgemeines Interesse für diesen jungen Zweig der Technik erwacht war, begann man in der Zuckerindustrie sich ernsthaft mit dem Problem der Saftreinigung durch elektrische Ströme zu beschäftigen. Anstoß hierzu gaben sicher auch die Fortschritte der theoretischen Elektrochemie durch Hittorf, Kohlrausch und Helmholtz, sowie die praktischen Erfolge, die man in der chemischen Industrie mit der elektrolytischen Jodoformherstellung (1894) und mit der großtechnischen Durchführung der Alkalichlorid-Elektrolyse in Griesheim (1885) erzielt hatte.

Es seien hier die Versuche von Collette und Gramme (1875) von Legru und Censier (1877) sowie von Gill (1878) übergangen, weil über diese Arbeiten in der deutschen Fachliteratur nicht viel zu finden ist[2]). Dagegen wurde über die Experimente von Hoenig, Beer und Gawalowsky (1883), die eine elektrolytische Abscheidung der Alkalien aus Melasse bezweckten und erstmalig mit porösen Diaphragmen arbeiteten, schon etwas mehr bekannt. Auf diesen Versuchen baute Despeissis sein Verfahren (DRP. 28353 vom 30. 8. 1883) auf, aus Rohzucker- und Melasselösungen den Zucker von den Kali- und Natronsalzen zu trennen. Er verwendete unzersetzbare Elektroden aus Platin oder Kohle und trennte den Elektrolyseur durch eine poröse Scheidewand in zwei Teile. Auf diese Weise erhielt er an der Anode den Zucker und die Säuren und an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung die Basen. Obgleich Despeissis mehrmals seine ursprüngliche Arbeitsweise und seine Apparate abänderte und die Wirkung der Elektrolyse durch die verschiedensten Zusätze zu unterstützen suchte, blieb ihm der praktische Erfolg versagt. Genau so erging es Champy und Sohn (1884), die sich eines Dreizellenapparates bedienten,

[1]) C. Scheibler, Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **18**, 635 (1868).

[2]) Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **44**, 738 (1894).

dessen Scheidewände aus Pergamentpapier bestanden[3]).

Der erste deutsche Forscher, der sich mit der Elektrolyse von Zuckerlösungen beschäftigte, war der berühmte physikalische Chemiker Hans Landolt[4]). Seine eigenen Versuche und seine Auswertung der Versuche von Despeissis und anderen ergaben folgendes Bild:

1. Zuckerlösungen haben einen erheblichen Leitungswiderstand, und zwar ist die Abnahme der Stromstärke um so größer, je konzentrierter die Lösung ist.

2. Bei Elektrolyse reiner Zuckerlösungen mit Platin-Elektroden entwickelt sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Die Lösung hat nach der Elektrolyse saure Reaktion und kräftig reduzierende Eigenschaften. Es scheint so, als ob am + Pol etwas Rohrzucker zu organischen Säuren oxydiert wird und diese dann auf den übrigen Zucker invertierend wirken.

3. Invertzucker wird durch den elektrischen Strom leichter zerlegt als Saccharose. Als Zersetzungsprodukte entstehen Azetaldehyd, Essigsäure und Ameisensäure.

4. Bei der Elektroosmose unreiner Rohzuckerlösungen mit Hilfe von Tonzellen beobachtet man am positiven Pol, an dem die Flüssigkeit sauer wird, beträchtliche schwarze Abscheidungen und eine Vermehrung des Invertzuckers als Folge der hier auftretenden Säure; am negativen Pol, an dem alkalische Reaktion herrscht, eine starke Anreicherung von Salzen und eine Ausscheidung von weißen Flocken, die von Eiweißstoffen stammen.

5. Äpfelsäure, Weinsäure und Bersteinsäure sowie deren Salze werden durch den elektrischen Strom zerlegt. Über Amide und Stickstoffsäuren liegen keine Beobachtungen vor.

In der Aussprache zu dem Landolt'schen Vortrag wies A. Herzfeld[5]) mit Recht darauf hin, daß an die Anwendung der Elektrizität in der Zuckertechnik so lange nicht zu denken sei, wie der Zucker in Invertzucker verwandelt werde.

Landolt erwähnte in seinen Ausführungen u. a. auch das Verfahren von I. Görz (DRP. 29015 vom 27. 11. 1883), mit welchem es möglich sein sollte, Melasse durch elektrolytische Zersetzung der organischen Nichtzuckerstoffe zum Kristallisieren zu bringen. Görz ließ dieses Patent aber bald fallen, nachdem er erkannt hatte, daß zwar eine vorteilhafte Wirkung des elektrischen Stroms festzustellen war, daß jedoch die erforderliche Strommenge 20—22mal so viel kostete, wie der gesamte Zucker der Melasse wert war.

In chronologischer Reihenfolge schlossen sich nun die Experimente von Hubon (1885), sowie das Verfahren von Maigrot und Sabates (1889) an. Erstere waren ohne Erfolg, letzteres wurde vorübergehend in der kolonialen Zuckerindustrie im großen angewendet[6]). Dombrowsky (1891) elektrolysierte mit ganz schwachen Strömen. Die von ihm beobachtete wesentliche Reinheitsaufbesserung konnte bei Wiederholung der Versuche durch Iswolsky nicht bestätigt werden[7]). Es folgten die Patente von Cassel und Kempe (DRP. 78972 vom 24. 10. 1893) sowie verschiedene andere ausländische Patente, deren Besprechung hier zu weit führen würde, zumal sie gegenüber den bisher erwähnten Verfahren nichts wesentlich Neues boten[8]).

Die ersten Experimental-Untersuchungen über die Wirkung elektrischen Stroms auf ungereinigten Zuckersaft verdanken wir W. Bersch[9]). Er unterwarf Rübensäfte, die durch Auspressen gewonnen waren, zuerst einer Filtration und dann einer Elektrolyse anfangs mittels Zinkelektroden, später mittels Platinelektroden. Hierbei machte er im Laufe von 9 Versuchsreihen folgende Beobachtungen und Feststellungen:

1. Am positiven Pol entwickelten sich größere Mengen Gase, die aus Sauerstoff, CO_2 und „wahrscheinlich auch" CO bestanden. Diese Gase trieben „einen zähen, dichten Schaum von schmutzigweißer Farbe" hoch, der sich als dicke Schicht an der Flüssigkeitsoberfläche sammelte.

2. Am negativen Pol entwickelten sich ebenfalls Gasblasen (Wasserstoff). Hier schied sich eine schleimige Substanz von graugrüner Farbe ab, „welche fast ausschließlich aus Eiweiß bestand".

3. Je nach der Größe der Elektroden und der Zeitdauer der Einwirkung des Stroms wurden auf 100 Teile Zucker aus dem Saft entfernt:

3,12—49,40 Proz. anorganische Bestandteile (Asche),
20,05—34,80 Proz. stickstofffreie organische Bestandteile,
33,82—53,63 Proz. Stickstoffsubstanzen,
28,18—50,25 Proz. eiweißartige Stoffe.

Die geringen Mengen wurden bei kleiner Elektrodenfläche und einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten gefunden. Durch Vergrößerung der Elektrodenfläche wurden die Mengen der ausgeschiedenen Nichtzuckerstoffe naturgemäß vermehrt. Verlängerung der Einwirkungsdauer bis zu 60 Minuten wirkte auf die Ausscheidung der anorganischen und eiweißartigen Bestandteile sowie der Stickstoffsubstanzen günstig, blieb jedoch auf die sonstigen organischen Stoffe ohne Einfluß.

4. Auch in Rübensäften, denen durch Hitzekoagulation und nachfolgende Filtration schon 3,91 bis 12,38 Proz. der Asche, 5,92 bis 13,02 Proz. der organischen Stoffe, 8,75 bis 16,30 Proz. der Stickstoffsubstanzen und 32,28 bis 39,87 Proz. der Eiweißkörper entzogen waren, wurde durch eine 10 Minuten dauernde Elektrolyse noch ein beachtungswerter Reinigungseffekt erzielt. Es wurden hierbei zusätzlich auf 100 Teile Zucker ausgeschieden:

27,84—33,34 Proz. der Aschenbestandteile,
6,47—14,78 Proz. organische Stoffe,
15,40—46,60 Proz. Stickstoffsubstanzen,
28,80—48,67 Proz. eiweißartige Stoffe.

Die Wirkung der Elektrolyse war hier bedeutend

[3]) Siehe Fußnote 2.

[4]) H. Landolt, Hat die Anwendung elektrischer Ströme bei der Zuckerfabrikation bis jetzt Erfolge erzielt? Z. Ver. Dtsch. Rübenzuckerind. **35**, 597 (1885).

[5]) a. a. O., S. 606.

[6]) Siehe Fußnote 2.

[7]) a. a. O., S. 605.

[8]) Eine fast lückenlose Aufzählung der Verfahren bis 1896 bringt Battut in seinem später noch zu erwähnenden Vortrag; Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **46**, 623 (1896).

[9]) W. Bersch, Studien über die Einwirkung elektrischer Ströme auf Rübensäfte. Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **43**, 416 (1893).

größer als ohne Vorkoagulation. Der Saft dunkelte während der Elektrolyse nicht nach, sondern hatte „eine hellgraue, ins Grüne spielende Farbe".

5. Bei der Arbeit mit Zinkelektroden wurden die ursprünglich sauren Säfte durch Inlösunggehen von Zink und Bildung von Zinkaten stark alkalisch.

6. Die Annahme, daß der Reinigungseffekt durch das in Lösung gegangene Zink hervorgerufen wäre, wurde widerlegt.

7. Bei der Anwendung von Zinkelektroden fand während der Elektrolyse keine Invertzuckerbildung statt. Bei Anwendung von Platinelektroden wurde dagegen ein Teil der Saccharose invertiert.

Den Versuchen von Bersch liegt das Verfahren von Schollmeyer, Behm und Dammeyer (DRP. 76853 vom 24. 11. 1892) zugrunde, das 1892/93 in den Zuckerfabriken Trotha bei Halle und Hoym bei Halberstadt praktisch erprobt und 1894—1895 auch in der von Dammeyer geleiteten Zuckerfabrik Ottleben eingerichtet wurde. Die technische Anlage für die Elektrolyse bestand in diesen Fabriken aus zwei eisernen Gefäßen, in die die aus Zink, Aluminium oder Blei verfertigten Elektroden eintauchten und in denen der ungereinigte Rübensaft etwa 10 Minuten einem Gleichstrom von 35—40 Ampere und 4—5 Volt ausgesetzt wurde. Zum Teil wurde der Saft anschließend einer Filtration unterworfen, zum Teil wurde er unfiltriert der Hauptreinigung (mit Kalk und CO_2) zugeführt.

Die Beurteilung des Verfahrens war sehr unterschiedlich. Daix[10]) wies in seinem Bericht auf die großen Vorteile dieser Arbeitsweise bezüglich Ersparnissen an Kalk, Filtertüchern und Kohle sowie bezüglich der größeren Ausbeute an Zucker und besseren Qualität der Erzeugnisse hin, während Lippmann[11]) diese Erfolge bezweifelte. Lippmann hat Recht behalten. Das Verfahren konnte sich nicht behaupten, obgleich es anfangs großem Interesse begegnete. Nach einer Mitteilung von Bersch[12]) erwarben 1894 10 französische bzw. belgische und 5 deutsche Fabriken sowie eine russische, eine schwedische und eine österreichische Fabrik das Patent von Schollmeyer und Dammeyer. Trotzdem war es wenige Jahre nach seinem Auftreten wieder aus der Zuckerindustrie verschwunden. Die Ergebnisse in der Praxis scheinen demnach nicht so günstig gewesen zu sein wie die von Bersch im Laboratorium erzielten.

Am gründlichsten hat sich bisher der um die Jahrhundertwende sehr bekannte französische Zuckerfabrikdirektor L. Battut mit der elektrischen Saftreinigung befaßt. In seinem ausführlichen Vortrag, den er vor dem „Internationalen Kongreß für angewandte Chemie" in Paris 1896 gehalten hat, hat er alle bis dahin bekannt gewordenen Versuche zur Reinigung von Zuckerfabrikerzeugnissen mittels elektrischen Stroms besprochen und dabei auch die Arbeit von Bersch, die nach seiner Ansicht „viele Lücken und mehrere Ungenauigkeiten" enthält, einer Kritik unterzogen. Er hat dann aber vor allem eingehend über seine eigenenen Experimentaluntersuchungen, die die unklaren Anschauungen über die Wirkung der Elektrizität auf Zuckersäfte beseitigten, berichtet[13]).

Zunächst hat Battut verschiedene in technischen Zuckerlösungen vorkommende organische Stoffe sowie Rübensäfte und Melasse der Elektrolyse unterworfen und die sich entwickelten Gase auf ihre Zusammensetzung untersucht. Hierbei hat er keine wesentliche Reinigung durch Zersetzung von organischen Substanzen feststellen können. Die stets beobachtete, reichliche Wasserstoffentwicklung führte er allein auf Zersetzung des Wassers durch das an der Kathode frei gewordene Kali zurück. Oxalsäure wurde nicht zersetzt; sondern sie wurde unter der Wirkung des Wasserstoffs zu Glykolsäure oder Glyoxylsäure und vielleicht auch zu Ameisensäure reduziert. Bei dieser Reduktion entwickelte sich CO_2. In zwei Fällen wies Battut Aldehyde in den aufgefangenen Gasen nach und erklärte diese mit der Zersetzung von anderen Karbonsäuren (Äpfelsäure, Malonsäure, Weinsteinsäure und Milchsäure). Die Eiweißstoffe wurden durch Einwirkung des freien Alkalis abgebaut und teilweise bis zum Ammoniak aufgespalten. Asparagin wurde dagegen nicht zerstört. Auch die Kalksalze organischer Säuren wurden während der Elektrolyse nicht umgesetzt. Von den Pektinstoffen wurde ein kleiner Teil entfernt, wobei aber vielleicht der koagulierende Einfluß der Wärme und der zwecks besseren Stromdurchgangs zugesetzten Säure eine Rolle spielte. Dextran wurde ebenfalls nicht entfernt. Bei Verwendung löslicher Elektroden fanden keine wesentlichen Reaktionen mit den in Lösung gegangenen Metalloxyden statt. Vom chemischen Standpunkt aus gesehen war also die Wirkung der Elektrolyse recht unzulänglich. Melasselösungen zeigten nach der Elektrolyse eine starke Entfärbung infolge Reduktion durch den Wasserstoff.

Nach diesen Versuchen hat Battut Rübenrohsaft mit elektrischem Strom behandelt unter Verwendung von Zink- und Bleielektroden.

Bei diesem Saft bemerkte er an beiden Elektroden eine dicke weiße Abscheidung, die sich von der Kathode infolge der lebhaften Wasserstoffentwicklung schnell loslöste und an der Oberfläche ansammelte, während sie an der Anode haften blieb. Nach einigen Minuten setzte sich am Boden ein graublauer flockiger Niederschlag ab und der Saft wurde völlig entfärbt, behielt jedoch einen grünlichen Schein. Die Kathode verlor nichts von ihrem Gewicht, dagegen nahm die Anode wesentlich ab, und auf die Verbindung dieser in Lösung gegangenen Metallhydroxyde mit den anorganischen und organischen Stoffen führte Battut die Reinigungswirkung zurück, die er im Gegensatz zu seinen Vorversuchen jetzt bei ungereinigten Rübensäften erzielte. Es wurden durch eine 10 Minuten dauernde Elektrolyse mit allerdings nachfolgender Kalkscheidung und CO_2-Saturation dreimal mehr organische Nichtzuckerstoffe entfernt als durch die gewöhnliche Saftreinigung. Bei doppelter Elektrolyse mit Blei- und Zinkelektroden wurden 37,2 Proz. der anorganischen und 27,9 Proz. der organischen Stoffe ausgeschieden. Battut faßte seine Ergebnisse in folgenden zwei Sätzen zusammen:

1. Die Elektrolyse gibt, wie auch die Beschaffenheit der Elektroden sein mag, in Verbindung mit der doppelten Scheidung bei Rohsäften eine Reinigung, welche der bei Anwendung von doppelter Scheidung allein erzielten bedeutend überlegen ist, selbst wenn

[10]) Daix, Reinigung der Säfte durch Elektrolyse; Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **44**, 737 (1894).

[11]) Lippmann, Die Saftreinigung durch Elektrizität; Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **43**, 624 (1893).

[12]) Bersch, Dtsch. Zuckerind. **1894**, 950.

[13]) L. Battut, Die Anwendung der Elektrizität zur Reinigung der Zuckerfabriksprodukte, Z. Ver. dtsch. Rübenzuckerind. **46**, 623, 719, 817 (1896).

dieselbe mit größtmöglichen Mengen Kalk vorgenommen wird.

2. Die Elektrolyse allein würde, wenn sie in hinreichendem Maße angewandt wird, ohne darauffolgende doppelte Scheidung ebenfalls mehr reinigend wirken als diese letztere.

Trotz dieser Erfolge sprach sich Battut unter Hinweis auf den Stromverbrauch und den Verbrauch an Elektroden gegen den Ersatz des gewöhnlichen Saftreinigungsverfahrens durch die Elektrolyse aus. Er faßte jedoch die Möglichkeit ins Auge, Säfte und Sirupe, die schon mit Kalk und CO_2 gereinigt waren, zusätzlich durch die Behandlung mit elektrischem Strom zu verbessern. Leider erwiesen sich seine diesbezüglichen Versuche ebenfalls wenig erfolgversprechend. Bei allen diesen Erzeugnissen war die chemische Reinigungswirkung äußerst gering, nur wurde bei allen Versuchen eine erhebliche Entfärbung erzielt.

In einer dritten Versuchsreihe beschäftigte sich Battut mit der Elektrodialyse von technischen Zuckerlösungen. Er verwendete zuerst Elektrodialysatoren mit Diaphragmen aus gebrannter Prozellanerde sowie Pergamentpapier und dann Dreizellenapparate mit Pergamentpapiermembranen. Als Anoden dienten Elektroden aus Blei oder Zink, als Kathoden Eisen- oder Zinkelektroden. Die zu reinigende Zuckerlösung wurde in die Anodenzelle eingefüllt, während die Kathodenzellen mit alkalischem Wasser beschickt waren.

Wie zu erwarten war, waren die Ergebnisse hier viel besser als mit der einfachen Elektrolyse. Bei der Elektrodialyse verschiedener Säfte, die schon die übliche Saftbehandlung durchgemacht hatten, fand stets eine ergänzende Reinigung statt. Aus einem Dünnsaft wurden 28,8 Proz. Asche und 29,5 Proz. organische Bestandteile, aus einem anderen Dünnsaft wurden durch eine allerdings doppelte, langdauernde Elektrolyse sogar 55,4 Prozent der Asche entfernt. Überraschend war die Elektrodialyse von rohem Rübensaft. Sie zeigte die theoretische Möglichkeit, den Saft durch entsprechende Ausdehnung der elektrodialytischen Behandlung fast völlig von den Nichtzuckerstoffen zu befreien, denn durch zweimalige Elektrodialyse wurden bis 98,6 Proz. der anorganischen und bis 90,8 Proz. der organischen Stoffe ausgeschieden. Im Gegensatz hierzu ergab die Elektrodialyse von aufgelöster Füllmasse und Melasse nur ganz unzureichende Reinigungseffekte. Außerdem trat durch Entfernung der Basen und dem dadurch bedingten Freiwerden von Säuren eine stark saure Reaktion ein, die in der Praxis eine Weiterverarbeitung dieser Zuckerlösungen auf Kristalle unmöglich gemacht hätte.

Soweit die Forschungen von Battut, die für die damalige Chemie und Technik der Zuckerindustrie von größtem Wert waren und es im Grunde auch heute noch sind, obgleich sie den Kolloidchemiker nicht ganz befriedigen. Den chemischen Anschauungen der 90er Jahre entsprechend, zieht Battut nur die Ausscheidungen ionendisperser und molekulardisperser Stoffe in den Kreis seiner Betrachtungen. Der Begriff der Elektrophorese ist ihm noch unbekannt. Demgemäß beachtet er die durch den elektrischen Strom bewirkten Ausflockungen fast gar nicht. Heute wissen wir, daß gewisse Eiweißstoffe ausgeflockt werden, wenn man den eiweißhaltigen Lösungen durch Elektrodialyse die Elektrolyte entzieht. Heute ist es ferner bekannt, daß die durch Elektrolyse erhaltenen Metallhydroxyde kolloide Gebilde sind, die sich durch ein gutes Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Stoffen auszeichnen. Diese rein wissenschaftlichen Feststellungen ändern jedoch nichts an der Tatsache, daß die Forschungen von Battut für die Technik sehr wertvoll waren. Hätte Battut die heutigen kolloidchemischen Kenntnisse besessen, so hätte er sicher dem Verhalten der in Zuckerlösungen vorkommenden Kolloide beim Durchgang des elektrischen Stroms mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Deswegen wäre er technisch aber doch zu demselben Ergebnis gekommen, daß sowohl die Elektrolyse als auch die wesentlich wirksamere Elektrodialyse für den Großbetrieb unbrauchbar sind, weil der hohe Stromverbrauch und der Verbrauch an Elektrodenmetall in einem zu ungünstigen Verhältnis zu den Vorteilen dieser Reinigungsverfahren stehen. Aus den Zahlenangaben Battut's errechnete Hermann Claassen[14]) für eine kleine Fabrik von 5000 dz täglicher Rübenverarbeitung einen Kraftverbrauch von 1650 PS und einen Elektrodenverbrauch von 34000 kg Blei. Das wäre an Kraft allein für die Saftreinigung mehr als das Dreifache von dem, was eine derartige Fabrik zu damaliger Zeit für ihre gesamte maschinelle Einrichtung benötigte; und an dem teuren Blei ungefähr dieselbe Menge, die bei der gewöhnlichen Art der Saftreinigung zu jener Zeit an billigem Kalk gebraucht wurde.

Man hätte annehmen sollen, daß die Arbeiten Battut's von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgeschreckt hätten. Das war jedoch nicht der Fall.

Im Mai 1897 berichtete Madejski[15]) über Erfolge mit der elektrolytischen Reinigung von Diffusionssaft in zwei ukrainischen Fabriken. Auf 100 Liter Saft wurden 3—4 kg eines schleimigen Niederschlages gewonnen, der aus etwa 65 Proz. H_2O, 22 Proz. organischen Stoffen und 12 Proz. Aschenbestandteilen zusammengesetzt war.

Ungefähr um dieselbe Zeit machte das elektrodialytische Verfahren von Say-Gramme soviel von sich reden, daß es sogar im Deutschen Reichstag als „epochemachende Erfindung" erwähnt wurde[16]). Das Verfahren wurde 1896/97 in der ägytischen Rohrzuckerfabrik Hawamdieh eingerichtet und soll dort mehrere Jahre gearbeitet haben. Ausführliche Berichte hierüber sind in der deutschen Fachliteratur nicht erschienen. Die kurzen Notizen, die in verschiedenen Zeitschriften aufzufinden sind, widersprechen sich teilweise. Anfangs waren für die Reinigung des Diffusionssaftes von 800 t Zuckerrohr in 24 Stunden 70 Elektrodialysatoren vorhanden, deren Zahl später anscheinend auf 90 erhöht wurde. Die Dampfmaschine, die die notwendigen Dynamomaschinen antrieb, ist einmal mit 750 PS, ein andermal nur mit 600 PS angegeben.

In den Jahren um die Jahrhundertwende wurde eine ganze Anzahl Patente genommen, die Verbesserungen der bisherigen elektrolytischen bzw. elektrodialytischen Arbeitsweisen zum Ziele hatten. Sie betrafen zum Teil Änderungen an den Elektrolyseuren, Elektrodialysatoren oder Membranen, zum Teil wollten sie die elektrische Behandlung durch

[14]) H. Claassen, Über die Anwendung der Elektrizität zur Reinigung der Säfte; Zbl. Zuckerind. **6**, 616 (1897/98).

[15]) Madejski, Die Anwendung der Elektrolyse zur Reinigung des Diffusionssaftes; Dtsch. Zuckerind. **22**, 812 (1897).

[16]) Zbl. Zuckerind. **7**, 450 (1898/99).

Zusätze anderer Chemikalien vor, während oder nach der Elektrolyse unterstützen. Auch die Anwendung von Quecksilber als Kathode wurde vorgeschlagen. Diese Patente, die vielfach recht mangelhafte Kenntnisse der Technologie des Zuckers bei den Patentnehmern vermuten lassen, waren in ihren Versprechungen meist sehr weitgehend. Die organischen und anorganischen Nichtzuckerstoffe sollten so vollkommen entfernt werden, daß es keinen unkristallisierbaren Restsirup, also keine Melasse mehr gäbe. Von den vorgeschlagenen Mitteln seien hier nur Kalkaluminat oder andere Aluminate, basische Blei- und Zinkverbindungen, Baryt, Aluminiummanganat und Manganate der Erdalkalien, Mangansuperoxyd, Ozon, Chlor und Schwefeldioxyd genannt.

Das Schwefeldioxyd sollte nach zwei Patenten in der Form zur Anwendung gelangen, daß der Saft zunächst bis zur neutralen oder schwachsauren Reaktion geschwefelt und dann der Elektrolyse oder Elektrodialyse unterworfen wurde. Auf diese Weise entsteht hydroschweflige Säure, deren entfärbende Wirkung bekannt ist. Eines dieser Verfahren wurde von Hermann Claassen[17]) nachgeprüft. Er fand, daß der Entfärbungseffekt des SO_2 durch den elektrischen Strom nur dann verbessert wurde, wenn er längere Zeit bei großen Elektrodenflächen einwirkte, aber auch in diesem Falle war die zusätzliche Wirkung gering. Der Effekt ging jedoch sofort wieder verloren, wenn der Sirup anschließend alkalisch gemacht und dann auf Kristalle verkocht wurde.

Die Vorbehandlung oder Nachbehandlung von Sirupen mit Ozon in Verbindung mit der Elektrolyse wurde erstmalig 1886 patentiert. Die gleichzeitige Anwendung von elektrischem Strom und Ozon sah das französische Patent 262214 vom 15. 12. 1896 vor. Schollmeyer (DRP. 109589 vom 3. 1. 1899) kuppelte die Ozonierung mit der Elektrodialyse. Das erwähnte französische Patent veranlaßte Franz Peters[18]) zu Versuchen, bei denen er einen künstlich hergestellten dunklen Sirup mit Ozon allein, mit dem elektrischen Strom allein und gleichzeitig mit Ozon und Elektrizität behandelte. Bei diesen Versuchen, bei denen er mit unlöslichen Kohleelektroden arbeitete, stellte Peters fest, daß die elektrolytische Behandlung eine bedeutend stärkere Entfärbung bewirkte als das Ozon allein. Weitaus am besten entfärbte die Behandlung mit Ozon und Elektrolyse. Hierbei wurden auch anorganische und organische Nichtzuckerstoffe durch Ausfällung oder Ausflockung in dem „bequem abzufiltrierenden Schlamm" entfernt.

Über die Reinigung von Diffusionssaft mit dem manganoelektrischen Verfahren von Lavollay und Bourgoin (DRP. 112120 vom 3. 6. 1898) in der französischen Zuckerfabrik Souppes, die damals 650 t/24 Stunden Rüben verarbeitete, berichtete George Dureau[19]). Der Saft wurde hier mit 1,5 Proz. Zuckerkalk auf Rübengewicht und mit 50 g Kalziummanganat je hl Saft versetzt und dann der Elektrolyse in zwei Elektrolyseur-Batterien zu je 5 Gefäßen (je 14 hl Inhalt) bei einer Temperatur von 60—70° C unter einer Spannung von 4 Volt unterworfen. Anschließend wurde der Saft ohne vorherige Filtration zweimal mit CO_2 saturiert und über Filterpressen filtriert, um darauf in üblicher Weise eingedampft und auf Kristalle verkocht zu werden. Dureau gab an, daß durch die manganoelektrische Behandlung eine energische Oxydation der organischen Bestandteile des Saftes eintrete und hierdurch „eine sehr beträchtliche Abscheidung von organischem Nichtzucker in fester Form" stattfände. Abgesehen von dieser Hypothese und einigen allgemeinen Redensarten über vermeintliche Vorteile enthält die Abhandlung von Dureau keine Angaben, nach denen man sich ein Bild von der tatsächlichen Wirkung des Verfahrens machen könnte. Einige Zahlen kann man aus dem Vortrag von J. H. Lavollay[20]) entnehmen, nach welchem die Elektrolyse 12—15 Minuten bei einer Spannung von 20—25 Volt dauerte und einem Kraftverbrauch von 8—10 PS. erforderte.

L. Gurwitsch[21]) setzte sich in einer längeren Abhandlung sehr für die elektrolytische Reinigung der Zuckerfabrikationsprodukte ein. Vom Standpunkt der theoretischen Elektrochemie erörterte er zunächst allgemein die Veränderungen der einzelnen Nichtzuckerstoffe unter der Wirkung des elektrischen Stroms sowie den theoretischen Energie- und Elektrodenverbrauch, um sich dann einer ausführlichen Besprechung der von 1894—1904 patentierten Verfahren zuzuwenden. Die Mißerfolge der meisten dieser Arbeitsweisen führte er darauf zurück, daß die Grundlehren der Elektrochemie von den Erfindern zu wenig berücksichtigt wären. Für einigermaßen aussichtsreich hielt Gurwitsch nur die Elektrodialyse nach Kollrepp und Wohl (DRP. 136670 vom 17. 11. 1901), bei der dem mit Kalk und Kohlensäure vorgereinigtem Saft vor dem Stromdurchgang 8—10 Proz. seines Gewichts an feuchtem Bleisaccharat zugemischt wurde, und die Elektrolyse mit Quecksilberelektroden. Besonders letzterem Verfahren sprach Gurwitsch große Bedeutung zu, weil man mit seiner Hilfe die stark melassebildenden Alkalien aus dem Saft entfernen und auf verhältnismäßig einfache Weise wiedergewinnen könnte.

Nach der Quecksilbermethode stellte Gurwitsch Versuche mit Melasselösungen an[22]). Er wählte dieses Enderzeugnis der Zuckerfabrikation, weil die Leitfähigkeit von Melasse viel besser ist als die von Rohsaft und weil sich die Alkalien und organischen Säuren aus Melasse leichter ausscheiden lassen. Die Vorversuche von Gurwitsch zeigten, daß allein die Elektrodialyse von Erfolg sein könnte. Als Membrane verwendete er ein Pergamentpapier von Siemes und Halske, durch das nur ganz geringe Rohrzuckermengen diffundierten. Als Kathode diente die von Gurwitsch erfundene vertikale Quecksilberelek-

[17]) H. Claassen, Über die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Zuckersäfte und über die darauf gegründeten Saftreinigungs- und Entfärbungsverfahren; Zbl. Zuckerind. **7**, 507 (1898/99).

[18]) Franz Peters, Reinigung und Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch Ozon und durch den elektrischen Strom; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **49**, 24 (1899).

[19]) G. Dureau, Reinigung der Zuckersäfte nach dem mangano-elektrischen Verfahren; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **50**, 1045 (1900).

[20]) J. H. Lavolly, Das manganoelektrische Verfahren zur Reinigung und Entfärbung von Zuckersäften; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **51**, 529 (1901).

[21]) L. Gurwitsch, Über den gegenwärtigen Stand der elektrolytischen Behandlung der Zuckerfabrikationsprodukte; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **54**, 1013 (1904).

[22]) L. Gurwitsch, Versuche zur elektrolytischen Behandlung der Melasse; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **54**, 1045 (1904).

trode, eine geriffelte Eisenplatte, die dauernd in einer Stärke von $^1/_4$ bis $^1/_3$ mm mit Quecksilber berieselt wurde; als Anode diente Eisen, also eine lösliche Elektrode. Die zu reinigende mit Wasser im Verhältnis 1:2 verdünnte Melasse wurde in den Kathodenraum gefüllt, während der Anodenraum mit einer 5proz. Chlorkalziumlösung beschickt wurde. Die Vorgänge bei dieser Elektrodialyse stellte Gurwitsch folgendermaßen dar: Die Säuren der Melasse wandern aus der Kathodenzelle in die Anodenzelle, wo sie sich teilweise als Eisensalze, teilweise als Kalksalze anreichern; die Kalziumionen wandern in umgekehrter Richtung von der Anode zur Kathode. Das Eisen der Anode geht in Lösung und bildet zum Teil organische Eisensalze; zum Teil durchdringen die Eisenionen die Membrane, werden an der Kathode entladen und verunreinigen so das Quecksilber. Um die Diffusion der Eisenionen und damit die Verunreinigung des Quecksilbers zu verhindern, wird die Anodenlösung laufend aus der Anodenzelle abgezogen, das gelöste Eisen außerhalb des Elektrodialysators mit Kalkmilch gefällt und die filtrierte Lösung in den Anodenraum zurückgebracht. Die Alkalien der Melasse werden als Amalgame an der Kathode ausgeschieden. Die Kalziumionen setzen sich in der Kathodenzelle zu Kalksaccharat um, das nach einiger Zeit in üblicher Weise durch Saturation mit CO_2 wieder getrennt wird.

Bei den 3 Versuchsreihen, deren Ergebnisse Gurwitsch bekannt gab, erzielte er Aufbesserungen des Reinheitsquotienten um 10,5—21,7 Teile. Allerdings waren hierfür Behandlungszeiten von 2—13 Stunden notwendig. Die Menge der ausgeschiedenen Nichtzuckerstoffe nahm naturgemäß mit der Dauer der Elektrodialyse zu; aber anfangs war die Reinigungswirkung verhältnismäßig größer. Ebenso verhielt es sich bezüglich der Ausscheidung der Alkalien. Durch zweistündige Elektrodialyse wurden 63,6 Proz. der Alkalien entfernt, während nach 13 Stunden 92,9 Proz. entfernt waren. Der Wirkungsgrad der elektrodialytischen Behandlung fiel also mit fortschreitender Aufbesserung der Melasse. Wesentlich ist noch, daß die behandelte Melasse bedeutend entfärbt war und daß sich der unangenehme salzige Geschmack völlig verloren hatte.

Seine Wirtschaftlichkeitsüberlegungen baute Gurwitsch auf einer vierstündigen Elektrodialyse auf, bei der der Reinheitsquotient um etwa 12 Teile verbessert wurde. Hierfür berechnete er je 100 dz verarbeiteter Melasse einen Kraftverbrauch von 118 kW und eine theoretische Ausbeute von

21,30	kg	Rohzucker,
450	kg	Pottasche,
380	kg	Kristallsoda,
900	kg	organische Säuren,
1090	kg	Eisenoxydfarbe,
5730	kg	Restmelasse.

In seinen Abhandlungen hatte Gurwitsch mehrfach das ablehnende Urteil Hermann Claassen's über die elektrische Saftreinigung angezogen. Claassen[23]) antwortete ihm darauf, daß die Ausführungen von Gurwitsch sein Urteil nicht abändern könnten, denn es würden mit Hilfe seines elektrodialytischen Verfahrens nur ein geringwertiger Nacherzeugniszucker und die Nebenerzeugnisse ebenfalls in geringwertigem Zustande erhalten. Aus diesem Grunde könnte die Arbeitsweise von Gurwitsch mit der Melasseentzuckerung durch Strontian nicht in Wettbewerb treten. Gurwitsch[24]) erkannte diesen erneuten Einwand Claassen's nur insofern an, als er die geringere Qualität des durch seine Elektrodialyse gewonnenen Zuckers zugab, dagegen machte er geltend, daß sein Verfahren bezüglich der Verwertung der Nichtzuckerstoffe dem Strontianverfahren überlegen wäre, weil sich die Alkalien und organischen Säuren einfacher und billiger zu marktfähigen Produkten umarbeiten ließen als die Endlaugen bei der Strontianentzuckerung. Gurwitsch errechnete jetzt für sein Verfahren die Anlage- und Betriebskosten, und er kam dabei auf einen Reingewinn von etwa 200 Mark je 100 dz täglich verarbeiteter Melasse. Ohne auf diese theoretische Wirtschaftslichkeitsrechnung näher einzugehen, wies Claassen[25]) nach, daß Gurwitsch bei seinem Vergleich mit der Strontianentzuckerung Zahlen von anormal zusammengesetzten Schlempekohlen verwendet und dadurch die Ausbeuteverhältnisse an Kalisalzen zugunsten der Elektrodialyse dargestellt hatte. Im übrigen bezweifelte Claassen abermals die technische Verwertungsmöglichkeit des von Gurwitsch gewonnenen Gemischs organischer Säuren, und er schloß mit der noch heute gültigen Feststellung, „daß die elektrolytische Behandlung der Melasse ebensowenig wie die elektrolytische Reinigung der Säfte Aussicht hat, gewinnbringend zu werden". Da Gurwitsch den Hauptwert auf die Gewinnung der Nichtzuckerstoffe legte, bei der der Zucker der Melasse nur störend wirkt, empfahl Claassen die Anwendung des Verfahrens für das Enderzeugnis der Melasseentzuckerung, die Melasseschlempe, bei der es vielleicht erfolgreich sein könnte, wenn eine Verwertung der organischen Säuren gefunden würde.

Die eben besprochenen Veröffentlichungen waren für viele Jahre die letzten Auseinandersetzungen vor Wissenschaftlern und Praktikern der Zuckertechnik mit dem Problem der Anwendung des elektrischen Stroms zur Reinigung von Zuckersäften und Sirupen.

Erst 17 Jahre später machte Brunolf Brukner[26]) in einem Vortrag wieder auf die Möglichkeit der Melasseentzuckerung mit Hilfe der Elektrizität aufmerksam, und er sah diese Möglichkeit in der Anwendung mehrerer hintereinandergeschalteten Ferrozyankupfermembranen. Die damals in diesem Zusammenhang von ihm ausgesprochene Hoffnung, daß die Wissenschaft die Technik um ein wertvolles Verfahren bereichern werde, hat sich aber leider nicht erfüllt.

Battut hatte 1896 am Schluß seiner ausführlich besprochenen Arbeiten kurz den Einsatz der Elektrodialyse im Laboratorium gestreift. Dieses versuchte nun F. G. Wiechmann[27]) bei der Entfärbung von Rohzuckerlösungen für die polarimetrische Analyse. Er arbeitete mit Pergamentpapiermembranen und

[23]) H. Claassen, Zur Frage der elektrolytischen Behandlung der Rüben- und Zuckersäfte; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **54**, 1157 (1904).

[24]) L. Gurwitsch, Zur Frage der elektrolytischen Behandlung der Rübenmelasse; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **55**, 364 (1905).

[25]) H. Claassen, Die elektrolytische Behandlung der Melasse; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **55**, 446 (1905).

[26]) Fr. Brukner, Was hat die Zuckertechnik von der Elektrochemie zu erwarten? Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **72**, 627 (1922).

[27]) F. G. Wiechmann, Elektro-Entfärbung; Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **56**, 1056 (1906).

Bleielektroden und erhielt hierbei eine durchschnittliche Entfärbung von etwa 90 Proz. Trotzdem machte die Laboratoriumspraxis keinen Gebrauch von dieser Methode, weil sie die übliche Bleiessigklärung weder an Genauigkeit noch an Einfachheit übertrifft. Zu erwähnen sind an dieser Stelle noch die Untersuchungen von Karl Neuberg[28]) über den elektrolytischen Abbau einiger Karbonsäuren und Aminosäuren.

Auch in der Patentliteratur wurde es vom Jahre 1905 ab bezüglich Anmeldung elektrolytischer oder elektrodialytischer Saftreinigungsverfahren wesentlich stiller. Patente, die allein die Aufbesserung technischer Zuckerlösungen betrafen, wurden überhaupt nur einige wenige genommen. Man kann aber die zahlreichen Patente, die dem bekannten Elektrochemiker, Graf Botho Schwerin und der von ihm ins Leben gerufenen Elektroosmose-Gesellschaft erteilt worden sind, soweit sie sich mit der Reinigung von Flüssigkeiten befassen, hierherzählen. Der genannten Gesellschaft ist auch eine Arbeitsweise zum Reinigen von Zuckersäften geschützt worden, die durch die Eigenart der Diaphragmen gekennzeichnet ist (DRP. 361594 vom 19. 2. 1915), und zwar besteht das anodische Diaphragma aus einem elektronegativen Material, also beispielsweise Zellulose, das kathodische Diaphragma aus elektropositivem Material, also beispielsweise tierischer Blase oder besonders gegerbtem Leder. Dieses Patent ist darum besonders bedeutungsvoll, weil es zum erstenmal die in den Säften enthaltenen kolloiddispersen Stoffe und deren elektrokinetisches Verhalten berücksichtigt. Später ist das DRP. 361594 dahingehend erweitert worden, daß an Stelle von reiner Zellulose dichtgewebtes Segeltuch und an Stelle der tierischen Blase ein mit Chinarinde gegerbtes Leder vorgeschlagen wurde (DRP. 410164 vom 19. 4. 1923). Um ein vorübergehendes Sauerwerden der Zuckerlösungen in der Anodenzelle zu verhindern, wurde ferner vorgeschlagen, die aus dem Kathodenraum abfließende alkalische Flüssigkeit zur Spülung des Anodenraumes zu verwenden (DRP. 510903 vom 17. 6. 1926).

Man muß sich wundern, daß bei der Fülle der Ideen, die in den vielen Arbeiten und Patenten über die Behandlung technischer Zuckerlösungen mit elektrischem Strom niedergelegt sind, immer wieder patentfähige Gedanken auftauchten. Die letzten bekannt gewordenen Patente dieser Art enthalten daher auch wenig Neues. Der Japaner Takayama (DRP. 460935 vom 7. 1. 1925) begründete seine Schutzansprüche darauf, daß er bei der Elektrodialyse von Melasse aus der Kathodenflüssigkeit die Alkalien sowie das Betain und aus der Anodenflüssigkeit die Glutaminsäure und die Bernsteinsäure für sich gewinnt. B. G. Witt (DRP. 547275 vom 10. 3. 1932) unterbricht die Elektrodialyse und oxydiert die Melasse zwischendurch mit Chlorkalk. An einem mit dieser Arbeitsweise durchgeführten Versuchsbetrieb in der Zuckerfabrik Praust knüpfte der Erfinder[29]) weitgehende Hoffnungen, die jedoch auch nicht in Erfüllung gingen. Man hat von diesem Verfahren ebensowenig wie von früheren gehört, daß sie sich auf die Dauer in der Praxis bewährt und ihre Wirtschaftlichkeit erwiesen hätten.

Obgleich die elektrolytischen und elektrodialytischen Methoden zur Reinigung von Säften und Sirupen nicht auf die Dauer in den Großbetrieb übernommen worden sind, erschien es mir doch reizvoll, diesen Abschnitt der Geschichte der Zuckertechnik einmal zusammenfassend darzustellen, zumal er in den Hand- und Lehrbüchern fast völlig übergangen ist. Ich hielt dieses auch darum für notwendig, weil Erfinder, die in der älteren zuckertechnischen Literatur wenig Bescheid wissen, immer wieder versuchen, mit Hilfe der Elektrolyse oder Elektrodialyse ein gewinnbringendes Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen zu entwickeln, ohne dabei die Erfahrungen der letzten 50 Jahre zu berücksichtigen. Als ich vor 15 Jahren junger Betriebsleiter in einer mitteldeutschen Zuckerfabrik war, beauftragte mich mein damaliger, chemisch wenig geschulter Chef, die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Diffusionssaft zu studieren. Er war begeistert, als er sah, wie sich der dunkle, völlig trübe Saft während des Stromdurchgangs klärte, und er forderte mich auf, die Arbeitsweise auszuarbeiten und mit ihm zusammen zum Patent anzumelden. Ich mußte ihm nun sagen, daß der von ihm aufgegriffene Gedanke durchaus nicht neu, sondern in zahlreichen Patentschriften ausgesprochen und somit nicht patentfähig wäre. Daraufhin war er sehr enttäuscht und über die „Bücherweisheit" seines jüngeren Untergebenen auch etwas verärgert.

Überblickt man die in Versuchsberichten und Patentschriften niedergelegten Erfahrungen, so kann man unter Zuhilfenahme der allgemeinen elektrochemischen und kolloidchemischen Gesetze unsere heutigen Kenntnisse über die Behandlung technischer Zuckerlösungen mit Elektrizität wie folgt darstellen:

1. Die in den Lösungen enthaltenen Salze werden durch den elektrischen Strom chemisch zersetzt. Die positiv geladenen Metallionen wandern zur Kathode, die negativ geladenen Säurerestionen zur Anode. Da zur Zersetzung des Wassers ein geringerer elektrischer Arbeitsaufwand als zur Zersetzung der meisten Salze nötig ist, wird auch das Lösungswasser gespalten. Es entwickelt sich daher an der Kathode Wasserstoff, und die Lösung wird hier infolge Abscheidung der H-Ionen und dementsprechender Anreicherung von OH-Ionen stark alkalisch. An der Anode entwickelt sich Sauerstoff, was zur Folge hat, daß die Lösung an der Anode an OH-Ionen verarmt und so saure Reaktion annimmt. Sauerstoffentwicklung an der Anode entsteht auch dadurch, daß sich die Säurereste mit dem Wasser zu den entsprechenden Säuren umsetzen, wobei bekanntlich Sauerstoff frei wird.

2. Von den Salzen werden in erster Linie die Alkalisalze gespalten. Die Kalksalze werden nur in geringem Maße zersetzt. Die Alkalien sammeln sich bei der Elektrodialyse in der Kathodenzelle. Man kann sie aus der Kathodenflüssigkeit gewinnen, indem man sie in Chloride, Sulfate oder Karbonate umwandelt und die Flüssigkeit dann zur Kristallisation eindampft. Auch Ausfällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure ist vorgeschlagen worden. Verwendet man Quecksilberkathoden, so scheiden sich die Alkalien als Amalgame ab.

3. Aus den Karbonsäuren tritt unter der Wirkung des elektrischen Stroms CO_2 aus dem Gefüge des Säuremoleküls heraus. Die übrigbleibenden Radikale bilden in einem verwickelten Reaktionsverlauf einen neuen Kohlenwasserstoff, oder es bilden sich infolge Nebenreaktionen ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit

[28]) C. Neuberg, Verschiedenes über Zuckerarten; Z. Ver. dtsch. Zunkerind. **60**, 583 (1910).
[29]) Zbl. Zuckerind. **35**, 1046 (1927).

einem Kohlenstoffatom weniger als die ursprüngliche Säure. So entsteht aus bernsteinsauren Salzen Äthylen oder aus essigsauren Salzen Äthan. Von den in technischen Zuckerlösungen vorkommenden Karbonsäuren zerfallen beispielsweise Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure leichter als Oxalsäure, die nicht wesentlich zersetzt wird.

4. Durch die Wirkung des elektrischen Stroms wird nur ein kleiner Teil der organischen Säure umgesetzt. Der größere Teil häuft sich bei der Elektrodialyse in der Anodenzelle an. Bestehen die Anoden aus löslichen Metallen, so können die Säuren mit den entstehenden Metalloxyden unlösliche Verbindungen eingehen und ausfallen.

5. Von den wichtigsten kolloiddispersen Stoffen wandern die Proteine entsprechend ihrer Ampholytnatur in alkalischen Zuckerlösungen zur Anode, in sauren Zuckerlösungen zur Kathode und flocken dort aus. Sind die Elektroden aus Schwermetallen verfertigt, so bilden die gelösten Metalloxyde mit den Eiweißkörpern unlösliche Komplexverbindungen. Das Pektin, das den Charakter einer schwachen Säure hat, geht zur Anode und wird dort zum Teil ausgeflockt. Die negativ geladene Kieselsäure geht ebenfalls zur Anode, das positiv geladene Eisenoxyd zur Kathode. Kieselsäure und Eisenoxyd flocken aber nur aus, sofern sie in einem gewissen optimalen Verhältnis anwesend sind. Bei der Elektrodialyse bleiben die kolloiddispersen Stoffe in der Ursprungslösung, da sie ja nicht durch Membranen diffundieren. Sind die Elektrolyte, denen die Sole ihre Stabilität verdanken, durch die Elektrolyse entfernt, so findet Koagulation statt. Die halbkolloiden Albumosen und Peptone durchdringen die Membranen und wandern entsprechend ihrem amphoteren Charakter entweder zum positiven oder zum negativen Pol. Ebenso verhalten sich die letzten Spaltungsprodukte der Eiweißkörper, die Aminosäuren, die bekanntlich amphotere Elektrolyte darstellen. Die Menge der Aminosäuren nimmt bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung zu, da die vorhandenen Säureamide teilweise in Aminosäuren und Ammoniak zerfallen. Die Pflanzenbase Betain, die sehr beständig ist, also durch den elektrischen Strom nicht zersetzt wird, sammelt sich in der Kathodenzelle und kann aus der Kathodenflüssigkeit als Trimethylamin gewonnen werden.

6. In stärker gefärbten Zuckerlösungen tritt bei der elektrolytischen Behandlung infolge Reduktion durch den entstehenden Wasserstoff eine beträchtliche Entfärbung ein. Diese Entfärbung ist derjenigen, welche man durch SO_2 erzielt, bedeutend überlegen. Ob die Komponenten des Invertzuckers (Glukose und Fruktose) zu den betreffenden Zucker-Alkoholen und die Karbonsäuren zu den betreffenden Aldehyden reduziert werden, ist nicht genau bekannt. Battut hat bei seinen Versuchen in 2 Fällen Aldehyde festgestellt.

7. Auch durch Oxydation der Farbstoffe tritt wahrscheinlich eine gewisse Entfärbung der Zuckerlösungen während der Elektrolyse ein. Teilweise hat man diese Entfärbung durch Zusatz von Oxydationsmitteln zu fördern versucht. Weiterhin ist denkbar, daß einzelne organische Verbindungen durch Oxydation in eine Form überführt werden, in der sie leichter auszufällen sind. So wird z. B. Glukose in kalkalkalischer Lösung als glukonsaurer Kalk abgeschieden.

8. Bei der Elektrolyse mit unlöslichen Elektroden nimmt die Zuckerlösung saure Reaktion an, und es wird ein Teil der Saccharose zu Invertzucker hydrolysiert. Der Zerfall des Invertzuckers kann bis zu den entsprechenden Karbonsäuren fortschreiten. Bei der Elektrolyse mit löslichen Elektroden bleibt die Zuckerlösung alkalisch, und es findet keine Inversion der Saccharose statt.

9. Die eben besprochenen chemischen und physikalisch-chemischen Veränderungen zeigen, daß man technische Zuckerlösungen sowohl durch Elektrolyse als auch durch Elektrodialyse von ihren anorganischen und organischen Begleitstoffen reinigen kann. Dabei ist die Elektrodialyse infolge ihrer entsalzenden Wirkung wesentlich besser als die Elektrolyse. Durch mehrfache Elektrodialyse kann man selbst aus der unreinsten Zuckerlösung, der Melasse, eine nahezu reine Lösung gewinnen.

10. Es ist bis heute nicht gelungen, die theoretisch vorzügliche Arbeitsweise der Elektrodialyse von Zuckerlösungen zu einem wirtschaftlichen Verfahren auszubauen.

Das Problem der elektrodialytischen Melassereinigung ist heute gegenstandslos geworden, weil die Melasse für andere technische Zwecke dringend gebraucht wird. Dagegen hat das Problem der elektrodialytischen Reinigung von rohem Rübensaft (Diffusionssaft) bis jetzt seine Bedeutung nicht verloren. Bekanntlich haben zahlreiche Fabriken Schwierigkeiten, die großen Scheideschlamm-Mengen, die die übliche Saftreinigung mit Kalk und CO_2 ergibt, abzusetzen. Solche Fabriken, die sich auf der ständigen Suche nach kalksparenden Arbeitsweisen befinden, werden sich sicher sehr für ein elektrodialytisches Saftreinigungsverfahren interessieren, wenn sie die Gewähr haben, daß dieses in der Einfachheit der Ausführung, in der reinigenden Wirkung und in der Wirtschaftlichkeit der heutigen Art der Rübensaftreinigung gleicht. Diesen Forderungen entsprechen die etwa 58 bisher patentierten Verfahren nicht. Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik kann man auch nicht annehmen, daß ein solches Verfahren bald gefunden wird. Jedenfalls zeigt aber auch dieses leider negative Kapitel der Entwicklung der Zuckertechnik wieder, daß die Zuckerindustrie von jeher für die wissenschaftlichen Fortschritte aufgeschlossen gewesen ist und keine Mühe und Kosten gescheut hat, neue technische Gedanken und Verfahren auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen; eine Tatsache, die außerhalb der Zuckertechnik nur wenig bekannt ist.

Notizen.

Berichtigung.

In dem Aufsatz: „Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. I." von A. von Antropoff (Bonn), Kolloid-Z. 98, Heft 3 (1942), auf Seite 254 muß die Formel [18b] lauten:

$$y_{max} = \frac{c}{b}\left(\sqrt{\frac{a}{c}} - 1\right)^2.$$

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.